



Valence, magnétisme et conduction dans les composés à valence intermédiaire : Le cas SmB6

Julien Derr

► To cite this version:

Julien Derr. Valence, magnétisme et conduction dans les composés à valence intermédiaire : Le cas SmB6. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00133598

HAL Id: tel-00133598

<https://theses.hal.science/tel-00133598>

Submitted on 26 Feb 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

soutenue publiquement le 29 septembre 2006 par

Julien DERR

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier Grenoble I

Discipline : Physique

VALENCE, MAGNÉTISME ET CONDUCTION DANS LES
COMPOSÉS À VALENCE INTERMÉDIAIRE :
LE CAS SMB_6

Composition du jury :

B. COQBLIN	(rapporteur)
K. FLACHBART	(rapporteur)
J. FLOUQUET	(directeur de thèse)
D. JACCARD	(invité)
C. LACROIX	(présidente)

Thèse préparée au
Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité,
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée,
CEA-Grenoble

Table des matières

Remerciements	7
Introduction	9
1 Généralités sur les systèmes à valence intermédiaire	13
1.1 La physique des systèmes à valence intermédiaire	13
1.1.1 Un équilibre entre deux configurations	14
1.1.2 Le réseau Kondo	15
1.1.3 Influence de la pression	18
1.1.4 Magnétisme	18
1.2 Présentation des composés typiques	19
1.2.1 Familles du Thulium et du Samarium	19
1.2.2 Le composé SmB_6	20
1.3 Les modèles théoriques	27
1.3.1 Les modèles marginaux	27
1.3.2 Le pseudo gap d'hybridation (Hanzawa)	29
1.3.3 Le modèle de Falikov et Kimball	29
1.3.4 Influence théorique de la pression	33
2 Mise en évidence du magnétisme à haute pression dans le composé SmB_6	37
2.1 Ordre à courte distance	37
2.1.1 Principe du "Nuclear Forward Scattering" (NFS)	37
2.1.2 Dispositif expérimental	39
2.1.3 Résultats	41
2.2 Ordre à longue distance	43
2.2.1 Mesure de la Chaleur spécifique	43
2.2.2 Dispositif expérimental	43
2.2.3 Extraction de la chaleur spécifique	46
2.2.4 Résultats	49
2.3 Discussion du diagramme de phase	54
2.3.1 Tracé du diagramme	54
2.3.2 Discussion	55
3 Observation du magnétisme d'autres systèmes à valence intermédiaire	57
3.1 SmS	57
3.1.1 Présentation	57
3.1.2 Découverte récente du magnétisme	58
3.1.3 Mesure de chaleur spécifique	59
3.2 La famille des composés à base de Thulium.	61
3.2.1 La physique particulière du Thulium	61
3.2.2 TmSe	63

3.2.3	TmS	67
3.3	Conclusion générale sur la technique expérimentale de microcalorimétrie	70
3.3.1	Le saut de chaleur spécifique	70
3.3.2	Le montage de la cellule	71
3.3.3	À propos de la phase ϕ_0	72
3.3.4	Efficacité du système	72
4	Étude de la transition isolant-métal de SmB₆	73
4.1	Situation expérimentale	73
4.2	Dispositif expérimental	75
4.2.1	Pression	75
4.2.2	Mesure	76
4.3	Caractérisation des échantillons mesurés	77
4.4	Principe de la mesure	78
4.5	Résultats	79
4.5.1	Résultats dans la cellule Bridgman	79
4.5.2	Résultats dans la cellule à enclume diamant	82
4.6	Discussion	83
4.6.1	Qualité des échantillons, qualité de la mesure	83
4.6.2	Diagramme de phase	86
4.6.3	Comportement de la résistivité résiduelle	88
5	Mise en évidence d'anisotropie dans SmB₆	91
5.1	Motivations	91
5.1.1	Anisotropie dans un cristal cubique	92
5.1.2	Mesures macroscopiques	92
5.1.3	Mesures microscopiques	92
5.2	Détails expérimentaux	95
5.2.1	Échantillons	95
5.2.2	Montage	96
5.2.3	Application de force	96
5.3	Caractérisation des échantillons - problèmes expérimentaux	97
5.3.1	Chaleur spécifique	97
5.3.2	Rapport de résistivité	97
5.4	Résultats	98
5.5	Discussion	101
5.5.1	Résistivité résiduelle et gap	101
5.5.2	Explications théoriques	103
6	Discussion	105
6.1	Discussion générale de l'apparition du magnétisme dans les composés à V. I.	105
6.1.1	Données expérimentales annexes : la valence	106
6.1.2	Modèle général	108
6.1.3	Application du modèle à SmS, SmB ₆ , TmSe	110
6.1.4	Validité du modèle	113
6.2	Interaction RKKY dans SmB ₆	116
6.2.1	Modèle basique	116
6.2.2	Le gap et l'interaction RKKY	116
6.2.3	Explication de l'ordre à courte distance observée	117
6.3	La nature du gap de SmB ₆	118
6.3.1	Calculs de bande	118

6.3.2	Comparaison du magnétisme SmS/SmB ₆	120
6.3.3	Un gap anisotrope	121
Conclusion		125
Conclusion (English)		127
Annexe : Reproduction des mesures de transport dans la cellule diamant		129
Bibliographie		131
Liste de publications		141
Abstract		143
Résumé		145

Remerciements

Mes remerciements vont naturellement en premier lieu vers Jacques FLOUQUET, mon directeur de thèse. À l'issu de mon DEA, alors que je m'interrogeais sur le sujet dans lequel je voulais m'engager, c'est l'étonnante personnalité de Jacques qui m'a charmé. Je l'ai rencontré à Osaka lors d'une conférence internationale, et son attitude atypique m'a rapidement convaincu de me lancer dans l'aventure avec lui. Je n'ai pas été déçu par la suite et son enthousiasme scientifique fait toujours autant plaisir à voir. Ne t'inquiète pas, Jacques le T-shirt collector SmB_6 est bientôt prêt.

C'est ensuite Georg KNEBEL mon responsable officiel que je voudrais chaleureusement remercier. J'ai partagé son bureau pendant l'essentiel de la thèse et malgré les contrôles négatifs de l'infirmier, je dois vous avouer que Georg se dope quotidiennement ; c'est d'ailleurs pourquoi il peut enchaîner l'intégralité des étapes du tour sans aucune difficulté sur www.sports.de. Non, sérieusement, merci Georg, pour toute ton aide au quotidien ! N'oublie pas de charger la cellule, l'échantillon est supra !

Bernard SALCE et Daniel BRAITHWAITE m'ont été d'une aide indispensable dans les réalisations expérimentales que ce soit pour l'utilisation du désormais fameux *Salcemètre* ou pour le montage des cellules Bridgman. Concernant le savoir ancestral du laboratoire sur les cellules à enclume diamant, je voudrais saluer le maître (Jean THOMASSON) qui m'a consacré un peu de son temps avant son départ à la retraite, mais surtout Marie-Joe BLANCHARD qui était toujours très disponible. Dans la catégorie disponibilité, l'autre gagnant est Jean-Luc THOMASSIN. Merci à vous deux d'avoir toujours été si réactifs et efficaces. Je ne peux pas terminer ce paragraphe sans mentionner Jean-Michel MARTINOD, l'homme qui murmure à l'oreille de tous les cryostats du labo, et en même temps ! Et même si le monstre du LCP du sous-sol nous a résisté, Jean-Michel, je garde un bon souvenir de nos "détecteurs de fuite parties" !

Cette thèse a vraiment démarré avec la découverte de l'ordre magnétique dans SmB_6 par des mesures de NFS effectuées à l'ESRF par Alessandro BARLA et Jean-Pierre SANCHEZ. Merci à tous les deux pour m'avoir accueilli lors de ces expériences.

Les échantillons étudiés proviennent en partie du travail de Gérard LAPERTOT. Merci à lui et à tout le D5 en général pour l'ambiance sympathique et musicale lors de mes longues heures de scie à fil (et oui, c'est dur un borure...)

Dans la grande communauté des gens qui s'excitent sur SmB_6 , l'autre place mondiale est l'université de Kosice. Merci en particulier à Slavo GABANI pour les échanges d'idées et d'échantillons.

J'en profite pour remercier vivement tous les membres du jury pour s'être intéressé à mon sujet de thèse : Claudine LACROIX qui a pris la responsabilité de la présidence, Bernard COQBLIN que j'ai eu le plaisir de rencontrer à Cambridge cet été, Karol FLACHBART notre dealer d'échantillons en slovaquie et Didier JACCARD qui m'a livré quelques uns de ses secrets lors de ma visite à Genève.

Bien sur, je veux saluer toutes les personnes du labo. En particulier, je remercie Marielle PERRIER qui nous facilite bien la vie.

Even if I need to write it in english so that he can understand, I am very proud of my slang french student : Koichi san. Actually he taught me much more about physics than I taught him about french. Anyway, Koichi, j'espère que tu envoies du gros la où tu es maintenant !

Je veux saluer en vrac, toute la jeunesse que j'ai côtoyé au labo : Fred et william qui m'ont accueilli à mon arrivée au LCP ; Rodolphe qui bizarrement ne s'appelle pas Box ici (je te rappelle qu'on a un gambit du roi en cours quelque part dans ton cahier de manip, et que c'est à toi de jouer), Marie-Aude (J'espère que tu es allée voir notre ami Jun depuis que tu es au japon ?), Florence qui a eu le bon goût de parier des chocolats (très bons d'ailleurs, merci !) sur nos dates de soutenances respectives, et bien sur aussi, les rapporteurs de Florence qui ont tout fait pour reporter sa date de soutenance.

Je ne veux pas oublier non plus Max qui m'a presque donné le goût de me mettre à utiliser Gnuplot, Cyril (je te dis bonjour en python), Xavier "moins d'une heure à l'alpe !" (et oui, c'est un scandale on m'a quand même donné ma thèse !), Philippe l'organisateur du LCP bastille challenge, ainsi que les jeunes (Olivier, Benjamin et Estelle) a qui je souhaite plein d'amusement dans leur future rédaction.

Heureusement la FLS veille sur nous pour nous jeter hors du centre et il y a une vie après le CEA. Je veux passer le bonjour à mes colocs du 11 rue des clercs (En particulier à Djé le kazakh et Tiffen "à donf dans la drepou !") et du 3 rue Lesdiguières : Olivier le locataire bourgeois (C'est lui le loup garou !), Marlène (bientôt en spectacle avec le cirque Pinder), Cécile (la danseuse de ouf), Jeremy (LE Jeremy Chabé) et Yann (Quoi, il a encore la carte Totem ?). Coucou aussi aux squatteurs : Maud, Nicovelo (poker ou fléchettes ce soir ?), Marion, Laurent (merci pour l'ultimate chamelachau !) et tous les autres. Je souhaite surtout de tout coeur un bon rétablissement à Monsieur Delaunois.

Le CRG aura été vraiment lourd parfois et pourtant le clubshop est toujours là ! Merci à Géraud le vaudois, PY la rock star edimbourgeoise, Cécile la présidente, Pana (you peach !), Fabian le beau gosse (t'inquiète pas, un jour toi aussi tu gouteras de la neige aussi bonne qu'au dessus de la combe madame), 3x120 le carveur, Jeanlucoucou le ricain, CaptainBenoitGcad2000, Tibo le beau marié, Don José et les autres...

Enfin, merci à ma famille (mes parents, mes frangins, Thérèse et surtout le Duc de Bazelaire en personne) qui sont venus en force assister à la soutenance.

Je voudrais terminer par remercier tendrement Kristin qui m'a accompagné pour mon plus grand plaisir pendant ces trois années.

Introduction

Électrons fortement corrélés

Le nombre d'électrons présents dans la matière est en général de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro (6.02×10^{23}). La résolution d'un problème avec autant de paramètres pourrait sembler a priori inimaginable. En réalité, bien sûr, les théories mono-électroniques permettent d'expliquer avec succès la plupart des mécanismes se produisant dans la matière parce que les interactions entre électrons restent généralement faibles. C'est le cas typique des électrons libres ou presque libres dans les métaux.

Cependant, dans d'autres cas les interactions entre électrons ne peuvent plus être négligées. Ceci se produit dans un vaste choix de systèmes appelés "systèmes à électrons fortement corrélés". Ce domaine s'étend des nanotubes de carbone aux supraconducteurs à haute température critique en passant par des gaz électroniques ou autres molécules organiques. Le cas particulier qui nous intéresse est celui des électrons qui appartiennent à une orbitale très localisée comme par exemple l'orbitale 4f des lanthanides (Cérium par exemple) ; dans cette situation, les corrélations vont devenir prépondérantes.

Et pourtant, dans un premier temps, l'approche mono électronique permet encore de décrire le système à condition de renormaliser les particules dans le cadre de la théorie du liquide de Fermi. Il s'agit alors de traiter des pseudo particules qui se comportent comme des électrons libres mais avec des nouveaux paramètres. Dans certains composés, les corrélations liés à la localisation des particules renormalisent fortement leur masse qui peut atteindre jusqu'à plusieurs centaines de fois la masse de l'électron libre, il s'agit alors d'un système dit à "fermions lourds".

Physique des fermions lourds

Les fermions lourds typiques sont les composés à base de Cérium où un électron 4f est localisé et porte un moment magnétique. En général, la pression est un paramètre parfaitement adapté pour faire évoluer ces composés puisque le changement de pression induit un changement dans le couplage d'échange inter-site. C'est le principe même du diagramme de Doniach (figure 1) : L'énergie Kondo qui est en compétition avec le couplage Ruderman Kitel Kasuya Yosida (RKKY) va l'emporter aux forts couplages et le système va subir une transition de phase quantique entre une phase ordonnée magnétiquement et une phase désordonnée.

État de valence intermédiaire

Cette transition de phase est généralement accompagnée par une délocalisation des électrons 4f sous pression. C'est pourquoi, comme l'indique la figure 1, le système passe d'un régime localisé, à un régime dit "fermions lourds" où les fluctuations de valence sont très faibles et enfin, un régime de type valence intermédiaire, où le nombre d'occupation de l'orbitale 4f est réellement non entier.

Dans la plupart des études des composés à fermions lourds, la valence est supposée constante (quasitrivalente) parce qu'elle ne varie que très peu. Cependant, une idée émergente, est que le rôle des fluctuations de valence, aussi faibles soient elles, doit être important dans ce genre de transition de phase puisque dans le cas du Cérium, des fluctuations existent entre la configuration $4f^1$ (qui porte un moment magnétique grâce à l'unique électron f) et $4f^0$ (qui ne porte plus de moment magnétique).

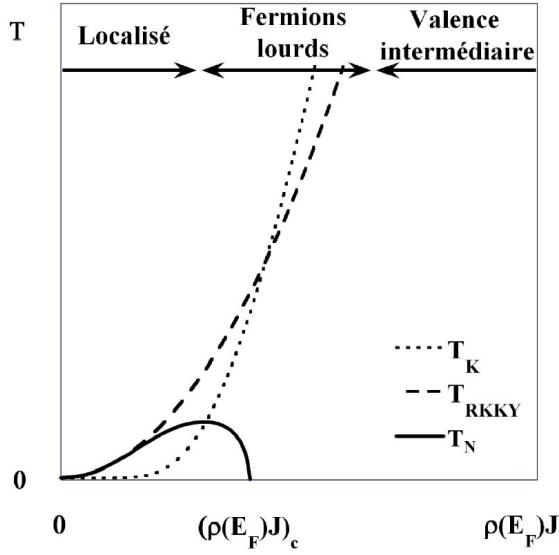


FIG. 1 : Diagramme de Doniach d'un composé à fermions lourds. T_K est la température de Kondo, T_{RKKY} est la température de l'effet RKKY et T_N est la température d'ordre du système lorsqu'il s'ordonne [DONIACH, 1977])

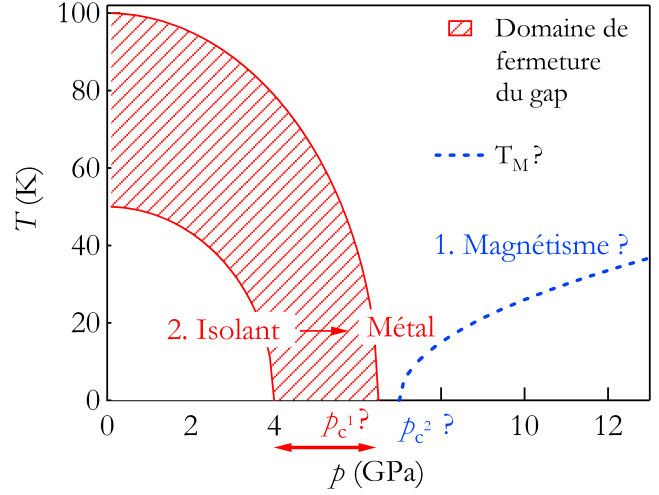


FIG. 2 : Diagramme de phase imaginaire concernant SmB_6 avant cette étude. Le magnétisme est attendu à haute pression et la transition isolant métal est assez mal définie à basse pression (plage en rouge)

Il est possible de considérer d'autres systèmes qui sont très similaires au cas du Cérium. Par exemple l'Ytterbium possède deux configurations favorables qui sont $4f^{13}$ et $4f^{14}$, ce qui correspond à un ou zéro trou dans la couche 4f, avec la première configuration qui est magnétique, et la seconde non. Les composés d'Ytterbium ont donc des comportements parfois analogues aux composés de Cérium. Dans cette thèse, nous avons choisi d'explorer une troisième piste concernant les composés à base de Samarium. Le Samarium a sa couche 4f à moitié remplie, il peut se trouver dans la configuration $4f^6$ ou $4f^5$. En fait, la configuration $4f^6$ est l'analogue d'une couche complètement vide (cas du Cérium, $4f^0$), puisque les moments se compensent, alors que la seconde ($4f^5$) est analogue à un électron sur la couche f (cas du Cérium $4f^1$).

La particularité du système de Samarium est qu'en général, les composés se trouvent facilement dans l'état de valence intermédiaire ; la valence varie beaucoup sous pression, et l'effet de la valence pourra plus clairement être étudié. Dans la pratique, cette thèse s'intéresse plus particulièrement au composé d'hexaborure de Samarium, SmB_6 .

Etude sous pression de SmB_6

SmB_6 est un composé qui intrigue la communauté scientifique depuis longtemps. En réalité, à pression ambiante, le composé est déjà dans un état de valence intermédiaire. Cela lui confère des propriétés étonnantes qui ont été déjà largement étudiées à pression ambiante. L'idée de cette thèse est de regarder, dans l'esprit de ce qui se passe dans les composés de Cérium, l'évolution du composé SmB_6 sous pression. La figure 2 montre le diagramme de phase hypothétique attendu. En effet, la théorie prévoit à haute pression la transition vers une phase magnétique mais elle n'a pas encore été observée. De plus, la transition isolant - métal a déjà été observée plusieurs fois, mais les mesures n'ont jamais été reproductibles et les conclusions ne sont pas claires. Le comportement de SmB_6 sous pression est donc encore largement méconnu.

Nous commençons cette étude par un premier chapitre introductif concernant à la fois des généralités sur les composés à valence intermédiaire, et une description assez détaillée du composé SmB_6

ainsi que les différentes tentatives de modèles théoriques qui lui sont associés.

Le chapitre 2 concerne le premier axe d'étude qui consiste en la recherche d'un ordre magnétique sous pression. Ceci est réalisé expérimentalement en combinant une approche microscopique (mesures de Nuclear Forward Scattering) et une approche macroscopique (mesure de calorimétrie alternative). Dans la suite,

Le chapitre 3 se charge de comparer SmB_6 à d'autres composés à valence intermédiaire très similaires, tel SmS ou TmSe . C'est pourquoi des expériences complémentaires de microcalorimétrie sous pression ont été réalisées sur ces composés.

Le chapitre 4 constitue le deuxième axe de recherche avec une étude précise de la transition isolant-métal de ce composé dans de bonnes conditions de pression.

Le troisième axe de recherche est développé dans le chapitre 5 qui concerne l'étude des phénomènes d'anisotropie dans le composé SmB_6 . Expérimentalement des mesures de résistivité sous contraintes uniaxiales, permettant de discriminer différentes orientations privilégiées du cristal ont été réalisées.

Enfin, le chapitre 6 est une discussion générale reliant les trois axes de recherche, pour tenter de donner une description cohérente de la physique du composé SmB_6 sous pression.

Chapitre 1

Généralités sur les systèmes à valence intermédiaire

Sommaire

1.1	La physique des systèmes à valence intermédiaire	13
1.1.1	Un équilibre entre deux configurations	14
1.1.2	Le réseau Kondo	15
1.1.3	Influence de la pression	18
1.1.4	Magnétisme	18
1.2	Présentation des composés typiques	19
1.2.1	Familles du Thulium et du Samarium	19
1.2.2	Le composé SmB_6	20
1.3	Les modèles théoriques	27
1.3.1	Les modèles marginaux	27
1.3.2	Le pseudo gap d'hybridation (Hanzawa)	29
1.3.3	Le modèle de Falikov et Kimball	29
1.3.4	Influence théorique de la pression	33

Dans ce premier chapitre introductif, le but est en premier lieu de se familiariser avec la physique des systèmes à valence intermédiaire. Un deuxième temps est consacré à présenter les composés typiques qui vont être étudiés. Une attention toute particulière est portée sur le composé SmB_6 dont l'étude constitue l'essentiel de cette thèse. En particulier, les enjeux de ce travail de thèse seront exposés. Enfin, une vision théorique du sujet sera présentée pour montrer les différents scénarios qui expliquent pour l'instant le comportement de ce composé à valence intermédiaire.

1.1 La physique des systèmes à valence intermédiaire

Les composés de terres rares (ou lanthanides) ont été étudiés depuis plus de 50 ans pour diverses raisons. Il est vrai qu'ils possèdent des propriétés et structures magnétiques assez diverses et les lanthanides anormales, en particulier, présentent des propriétés étonnantes[JENSEN et MACKINTOSH, 1991]. Mais au sein du tableau périodique, les lanthanides se distinguent essentiellement par la présence d'électrons f. D'un point de vue physique, l'originalité des orbitales f est leur caractère très localisé. C'est le fait que ces électrons f très localisés puissent interagir avec d'autres électrons plus délocalisés qui est à l'origine de la richesse de la physique de ces composés.

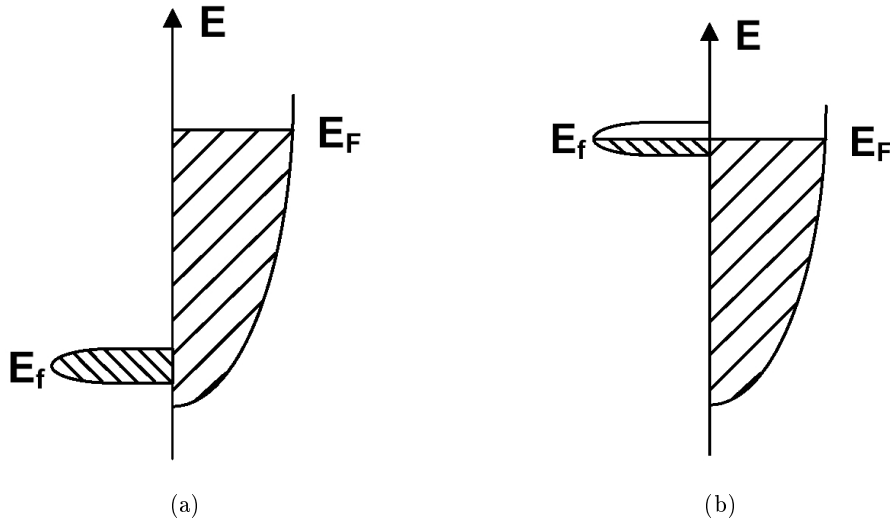


FIG. 1.1 : Diagrammes énergétiques schématisés pour des terres rares de type normal (a) ou anormal présentant un caractère de valence intermédiaire (b). E_F représente l'énergie de Fermi alors que E_f représente l'énergie du niveau localisé f (figure tirée de [DURIVALT, 2002]).

1.1.1 Un équilibre entre deux configurations

Lorsque le niveau $4f$ est situé proche du niveau de Fermi, les deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ peuvent être quasi dégénérées. Concrètement, ces deux configurations sont en équilibre :

$$4f^n \rightleftharpoons 4f^{n-1} + e^- \quad (1.1)$$

où l'électron de la couche $4f^n$ peut réintégrer une des bandes de conduction. Ainsi, la valence de la terre rare n'est-elle plus entière, on parle alors de valence intermédiaire. La figure 1.1 montre très schématiquement les diagrammes de bande typiques. La partie (a) correspond à une terre rare normale présentant un niveau f très profond et ayant ainsi le comportement général de la configuration $4f^n$; d'un autre côté la partie (b) montre la dégénérescence des deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ lorsque le niveau f est situé au niveau de Fermi.

Le vocabulaire a son importance. Un système à valence intermédiaire n'est pas un système à valence mixte. La valence mixte est un terme qui correspond à des systèmes où certains sites ayant une certaine valeur de la valence sont vraiment juxtaposés à d'autres sites ayant une autre valeur de la valence. C'est le cas des ferrites par exemple, où chacune des deux configurations sont vraiment présentes mais à des sites différents. Au contraire, le cas des systèmes à valence intermédiaire correspond à un véritable mélange quantique qui est homogène dans l'espace. Globalement, la valence est non entière mais tous les sites sont équivalents. C'est pourquoi le terme de valence intermédiaire homogène peut être employé. En réalité, il est possible de parler de fluctuations de valence sur un site en particulier, l'ordre de grandeur des fréquences de fluctuation est alors de l'ordre de 10^{13} Hz, c'est pourquoi le terme de valence mixte dynamique est aussi utilisé [KASUYA, 1996]. Mais dans tous les cas, lorsqu'il s'agit d'un composé à valence intermédiaire homogène, il faut insister sur le fait que la fonction d'onde résultante est bien une superposition quantique des deux configurations et non pas un simple mélange dans l'espace réel de l'une et l'autre configuration.

Concrètement, la figure 1.2 représente les différences d'énergie entre deux configurations (divalentes et trivalentes) pour les matériaux de terre rare. Il est à noter que les cas du Samarium et du Thulium ont leur deux configurations spécialement dégénérées. C'est pourquoi nous nous attendons à ce qu'ils

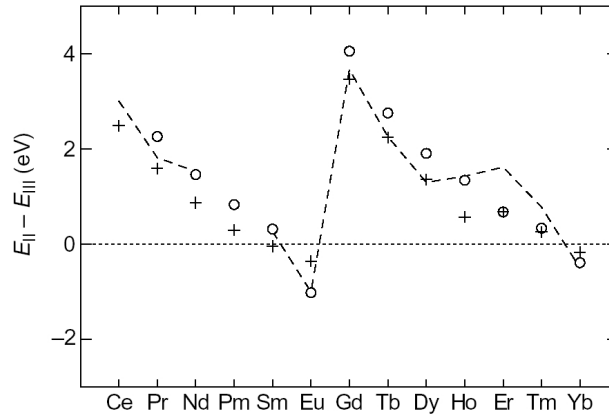


FIG. 1.2 : Différence d'énergie (en eV) entre la configuration divalente et la configuration trivalente pour les matériaux de terre rare. La ligne pointillée représente les valeurs expérimentales pour les métaux de terre rare. Les cercles vides et les croix représentent respectivement les valeurs calculées pour le métal et le sulfure [STRANGE ET AL., 1999]

expriment un comportement à valence intermédiaire assez facilement. A titre de remarque, les composés à base de Cérium montrent aussi parfois des propriétés de valence intermédiaire ; et si les différentes énergies ne sont pas comparables pour le Cérium, c'est que dans ce cas précis, c'est la configuration tétravalente qui doit être prise en compte.

Pour résumer cette courte introduction aux systèmes à valence intermédiaire, il faut souligner que la physique intéressante va naître de la dégénérescence de deux configurations en équilibre et surtout de la nature différente de ces deux configurations avec notamment la situation particulière du énième électron qui est ou non itinérant. Lorsqu'une des configurations porte un moment localisé et que des électrons de conduction sont en présence, les ingrédients sont réunis pour que l'effet Kondo se produise.

1.1.2 Le réseau Kondo

Un des problèmes les plus fascinant de la physique du solide du 20^{me} siècle fut la découverte dans les années 1930 de l'effet Kondo. Dans certains métaux contenant des impuretés magnétiques, une remontée de la résistivité inattendue a été observée à basse température. Il a fallu attendre les années soixante pour que Jun Kondo mette le doigt sur l'interaction subtile qui peut exister entre un spin localisé et un nuage d'électrons de conduction [KONDO, 1964].

L'effet Kondo

De façon imagée, l'effet Kondo se produit lorsque le spin d'une impureté magnétique se couple de façon antiferromagnétique à celui des électrons de conduction d'un métal pour former un état singulet. L'énergie de "liaison" de ce complexe caractérise l'importance de l'effet, et est représentée par l'énergie $k_B T_K$ où T_K est la température caractéristique dite de Kondo. D'un autre point de vue, l'effet Kondo correspond aussi au retournement du spin de l'impureté après chaque collision avec un électron de conduction, la fréquence de ce retournement étant aussi liée à la température T_K . enfin, alors qu'au dessous de T_K , le spin de l'impureté forme cet état singulet avec l'électron de conduction, il est quasi-libre au-dessus.

De façon plus formelle, c'est l'hamiltonien d'Anderson qui permet de rendre compte de l'effet Kondo. Le point de départ est de considérer deux types d'électrons, une bande de conduction en interaction

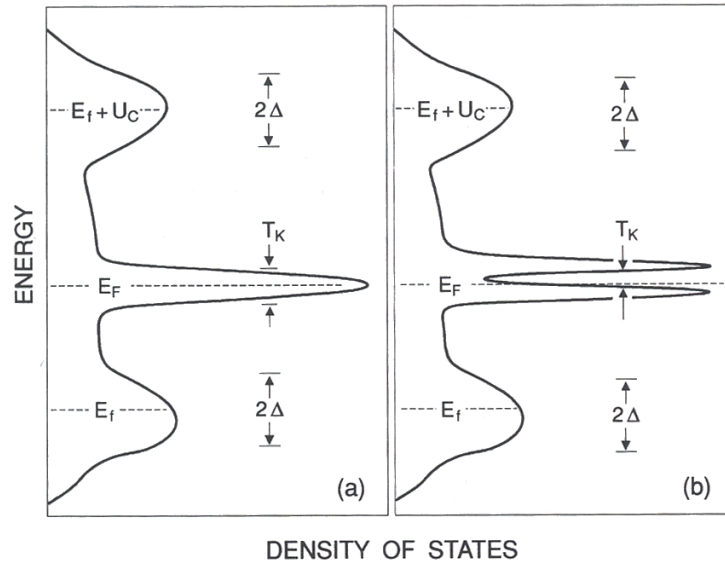


FIG. 1.3 : *Densité d'état dans le cas de l'effet Kondo pour une impureté (a) ou pour le réseau (b) d'après[WACHTER, 1994].*

avec un niveau f localisé :

$$H_{Anderson} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_f f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_k f_{\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \text{c.c.}) + U f_{\uparrow}^\dagger f_{\uparrow} f_{\downarrow}^\dagger f_{\downarrow} \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique de la bande de conduction (opérateurs c_k) et l'énergie ϵ_f du niveau f localisé (opérateur f). Le troisième terme permet l'hybridation des deux types d'électrons avec V_k comme éléments de matrice. Enfin, le dernier terme rend compte de l'interaction coulombienne possible si le niveau f était doublement occupé. Généralement, cette interaction U est très importante et concrètement, le niveau f n'est jamais doublement occupé ; et pourtant, c'est cette interaction qui est au centre de l'effet Kondo, et qui va faire apparaître une résonance au niveau de Fermi.

Le problème relève d'une subtilité rare puisqu'il s'agit de traiter correctement à la fois U et V où l'un et l'autre ne sont pas négligeables. L'objet ici, n'est pas de résoudre ce problème, mais plutôt d'essayer de donner une vision imagée des choses là où il faudrait en fait calculer des fonctions de Green. Le cheminement, accompagné de références adéquates est bien expliqué dans les thèses précédemment effectuées au laboratoire[KNAFO, 2004, BOURSIER, 2006], et le résultat représenté figure 1.3a est l'élargissement des niveaux localisés à E_f et $E_f + U$ et l'apparition d'une résonance, dite Kondo, à la surface de Fermi (E_F).

Pour comprendre cette modification du diagramme énergétique, il faut procéder en deux temps.

En considérant tout d'abord les fluctuations de charge, de forte énergie, l'élargissement des niveau liés virtuels est compris aisément puisqu'il s'agit d'un résultat général de couplage d'un niveau localisé avec un réservoir. D'ailleurs ce résultat était déjà obtenu par Anderson en traitant le terme à quatre opérateurs en champ moyen[ANDERSON, 1961].

La compréhension de la résonance Kondo est beaucoup moins naturelle puisqu'il s'agit en fait de fluctuations de spin, de faible énergie. Il faut pour cela revenir à la signification du terme d'interaction

U . Si U est infini, la double occupation est réellement impossible. C'est dans cet esprit que se sont développées les théories à N corps et notamment, les théories de bosons esclaves où le terme en U est remplacé par un nouvel opérateur qui impose des configurations de telle sorte que le site ne soit pas doublement occupé. Lorsque l'hamiltonien est transformé avec les opérateurs de bosons esclave, le terme à 4 opérateurs disparaît et l'hamiltonien peut à quelques transformations près se résoudre comme l'hamiltonien de champ moyen. Le résultat de ces calculs est donc très similaire sauf que les "niveaux liés virtuels" obtenus sont renormalisés à la fois en position (poussé vers le niveau de Fermi par l'interaction U) et en largeur (avec une nouvelle largeur de l'ordre de T_K). D'autre part, puisque U est supposé infini, un seul des deux niveaux est retrouvé. Le résultat est donc l'obtention de cette résonance Kondo au niveau de Fermi.

Pour retrouver le résultat final, il faut donc assembler à la fois les fluctuations de charge de grande énergie et les fluctuations de spin de faible énergie. C'est pourquoi le résultat global (figure 1.3a) possède les deux caractères.

Le cas particulier des isolants Kondo

Dans le cadre de notre étude, ce sont les électrons f très localisés qui jouent le rôle de l'impureté magnétique ; le nombre de sites magnétiques est donc directement corrélé au nombre de porteurs. Cette "impureté" est donc désormais présente à chaque nœud du réseau. Bien sur, la physique de l'impureté Kondo se retrouve dans celle du réseau Kondo mais des effets de cohérence apparaissent.

D'un point de vue formel, la périodicité du phénomène rend même les choses parfois plus faciles à résoudre, et nous pouvons comprendre aisément l'apparition d'un gap d'hybridation au niveau de Fermi. En effet, en considérant uniquement les trois premiers termes de l'hamiltonien d'Anderson, la matrice en k s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_k & V_k \\ V_k^* & \epsilon_f \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

La diagonalisation de cette matrice, donne donc deux nouvelles bandes légèrement hybridées et séparées par un gap

$$\Delta(k) = \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_f)^2 + 4|V(k)|^2} \quad (1.4)$$

La figure 1.3b représente très schématiquement l'apparition du gap au niveau de Fermi dans le cas du réseau Kondo.

Le modèle d'Anderson est particulièrement adapté pour décrire ce qui se passe dans les composés à fermions lourds. En réalité, il donne aussi une bonne description de base pour les composés à valence intermédiaire. Dans les composés à valence intermédiaire, le niveau $4f$ est déjà proche du niveau de Fermi et nous sommes donc dans un cas très particulier du modèle d'Anderson où il faut à la fois considérer les fluctuations de valence et de spin. En réalité, l'échelle d'énergie Kondo T_K devient plus grande que les écarts typiques entre le niveau f et le niveau de Fermi. Il est possible d'avoir une meilleure image de ce que représente l'hybridation entre un niveau localisé et une bande. La figure 1.4 représente le résultat d'une très forte hybridation entre une bande de conduction parabolique et un niveau infiniment étroit. Dans la région où les deux bandes s'hybrident, chaque bande prend une partie du caractère de l'autre. Nous venons de voir que la physique Kondo sera importante dans la considération des systèmes à valence intermédiaire, nous verrons cependant dans la dernière section de ce chapitre que des modèles théoriques un peu plus évolués ont été développés à partir ou à coté du modèle d'Anderson.

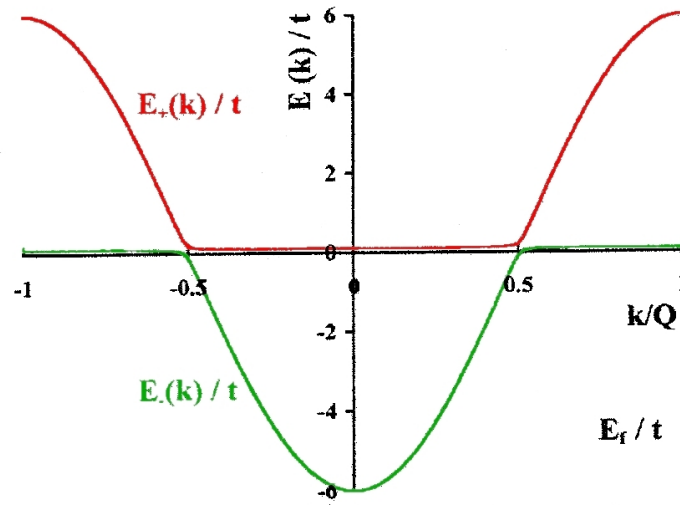


FIG. 1.4 : Représentation Schématique du gap d'hybridation créé entre un niveau localisé ϵ_f et une bande de conduction $\epsilon(k) = \epsilon_k$ de largeur $12t$. Les bandes E_+ et E_- sont créées (d'après [RISEBOROUGH, 2000]).

1.1.3 Influence de la pression

Pour finir sur notre introduction de la physique des systèmes à valence intermédiaire, il est important de décrire le rôle de la pression. En effet, l'influence de la pression est très importante puisqu'elle permet de changer relativement le niveau de Fermi dans le diagramme énergétique. Concrètement, en augmentant la pression, les bandes s'élargissent et l'énergie de Fermi augmente aussi. Lorsque le niveau localisé se trouve aux alentours du niveau de Fermi, l'augmentation de pression va petit à petit dépeupler le niveau f. Le phénomène sera expliqué en détail au chapitre 3 lors de l'étude du composé SmS par exemple. Toujours est il que la pression est un paramètre clef qui permet d'orienter l'équilibre 1.1 dans un sens ou dans l'autre. Ceci est particulièrement intéressant lorsque les configurations sont différentes et présentent des propriétés électriques ou magnétiques différentes. En effet, la pression va déplacer petit à petit l'équilibre vers une configuration privilégiée.

1.1.4 Magnétisme

Dans ces composés à valence intermédiaire, où la configuration sur chaque site fluctue dans le temps, il est délicat de parler facilement du magnétisme qui peut y être induit. Cependant, Il est utile d'observer comment le magnétisme est induit dans des terres rares normales de valence entière. Lorsque le nombre d'électrons f est fixé, c'est la physique atomique qui dicte le magnétisme du système [HERPIN, 1968] : les règles de Hund imposent le remplissage de la couche f de telle sorte que le spin total et le moment angulaire total soient tous les deux maximums. Le couplage spin orbite lève la dégénérescence restante et si la couche est moins qu'à moitié pleine (respectivement plus qu'à moitié pleine) le multiplet fondamental est $J = |L - S|$ (respectivement $J = L + S$). Le moment magnétique induit s'exprime

$$\vec{\mu} = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (1.5)$$

où g_J est le facteur de Landé qui représente le facteur de proportionnalité entre le spin (ici J) et le moment magnétique induit.

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.6)$$

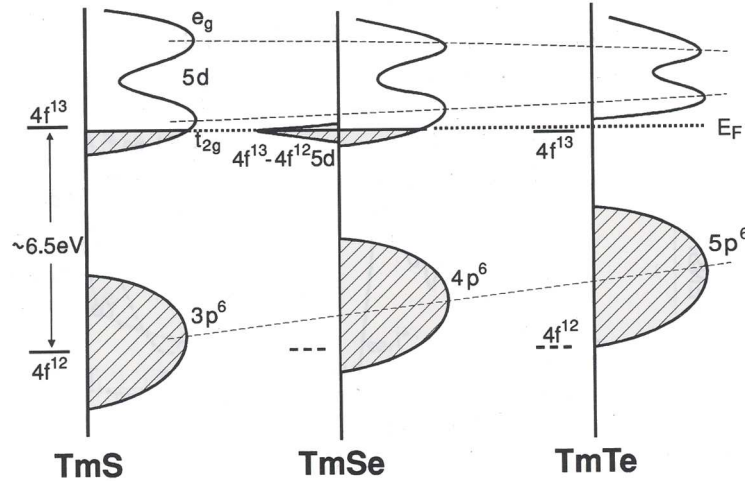


FIG. 1.5 : Densité d'états de la famille des composés à base de Thulium, d'après[WACHTER, 1994]

Dans le cas où la couche atomique est incomplète, il est possible qu'un moment magnétique soit induit localisé sur chaque site. Ces moments magnétiques induisent une polarisation des électrons de conduction, et c'est cette polarisation des électrons de conduction qui entraîne une interaction entre différents sites localisés. Cette interaction d'échange indirecte via les électrons de conduction porte le nom d'interaction Ruttermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [RUDERMANN et KITTEL, 1954, YOSIDA, 1957]. Évidemment, cet effet est bien compris pour des sites magnétiques permanents, mais dans notre cas où la valence est intermédiaire, les fluctuations de valence rendent les choses plus compliquées. Ce point sera discuté plus tard dans le manuscrit sur un exemple concret (SmB₆, page 26).

Voyons d'ailleurs les composés typiques qui font partie de ces systèmes à valence intermédiaire et qui vont faire l'objet de notre étude expérimentale.

1.2 Présentation des composés typiques

Dans cette section, nous allons rapidement présenter la famille des composés à valence intermédiaire à base de Thulium et de Samarium. Ensuite nous nous attarderons sur la présentation du composé à valence intermédiaire qui est au centre de cette étude : le composé SmB₆.

1.2.1 Familles du Thulium et du Samarium

Considérons d'abord la famille du Thulium. Le Thulium a au départ 13 électrons sur la couche f mais le niveau $4f^{13}$ situé au niveau de Fermi sera plus ou moins rempli selon le ligand. (figure 1.5). Ainsi, dans le composé TmTe, le niveau $4f^{13}$ se situe juste au dessous du niveau de Fermi et le composé est divalent ; dans le composé TmSe le niveau $4f^{13}$ qui arrive au niveau de Fermi se peuple partiellement et la valence devient intermédiaire ; enfin, Dans le composé TmS le niveau $4f^{13}$ qui est encore plus haut en énergie par rapport au niveau de Fermi ne se peuple quasiment plus et le composé est trivalent. Cette vision est un peu schématique puisqu'en réalité la distribution des bandes est plus compliquée dans la dépendance en k et nous avons vu que pour un isolant Kondo (comme TmSe) un gap s'ouvre au niveau de Fermi. Cependant, les composés ont donc des propriétés complètement différentes à pression nulle : TmTe et TmSe sont isolants alors que le composé trivalent TmS où un électron a été relâché dans la bande de conduction va être métallique.

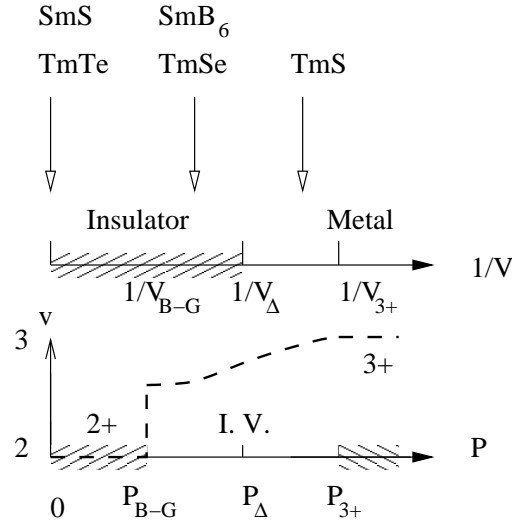


FIG. 1.6 : État de la valence en fonction de la densité. La figure montre aussi la dépendance avec la pression et la correspondance avec la conduction.

Concernant la famille du Samarium, les composés à valence intermédiaire principaux sont SmS et SmB₆. Nous verrons dans la suite de l'étude que ce qui se passe au niveau de Fermi est assez subtil, mais l'idée est la même : la position relative du niveau de Fermi par rapport au niveau f détermine le comportement du système. SmS qui est très compressible peut passer par toutes les configurations en fonction de la pression : À pression ambiante, l'ion Samarium dans SmS est divalent (tel TmTe), il passe par une transition de valence qui l'amène dans un état de valence intermédiaire (tel TmSe) et à des pressions très élevées, il doit atteindre un état trivalent (tel TmS). Quant à SmB₆, il se trouve déjà dans la configuration valence intermédiaire dès la pression ambiante.

Influence de la pression Comme nous l'avons déjà vu, la pression est le paramètre clef qui permet de faire varier les propriétés de ces systèmes. Concrètement la pression rapproche les distances interatomiques. Ainsi les différents composés d'une même famille ont juste une origine différente sur l'axe des distances interatomiques, le ligand déterminant la distance interatomique à pression nulle.

La figure 1.6 récapitule la position des différents composés par rapport à la valence et à la conduction. Ce diagramme montre aussi l'influence de la pression. Typiquement, considérons le composé SmS, à partir d'une contraction de volume (V) suffisante, $V < V_{B-G}$, le système se rapproche du comportement de SmB₆ en sautant d'un état divalent à un état de valence intermédiaire. C'est la célèbre transition de la phase noire à la phase dorée (voir chapitre 3). Ensuite, tant que le volume reste supérieur à une nouvelle valeur critique, $V_{B-G} > V > V_{\Delta}$, le système est toujours isolant. Enfin, après cette dernière valeur critique, $V < V_{\Delta}$, le système devient métallique. Selon ce schéma, TmTe est bien divalent, TmSe est dans le régime de valence intermédiaire et TmS est quasi trivalent. Le composé SmB₆ quant à lui est aussi dans le régime de valence intermédiaire. Nous venons de souligner les similitudes entre tous ces composés. Les différences entre les deux familles du Thulium et du Samarium seront discutées au chapitre 3.

1.2.2 Le composé SmB₆

Structure

Le composé SmB₆ a une structure cubique de type CsCl, constitué d'octaèdres de Bore au sommets du cube et d'un atome de Samarium au centre. Dans cette structure cubique, le Samarium se retrouve

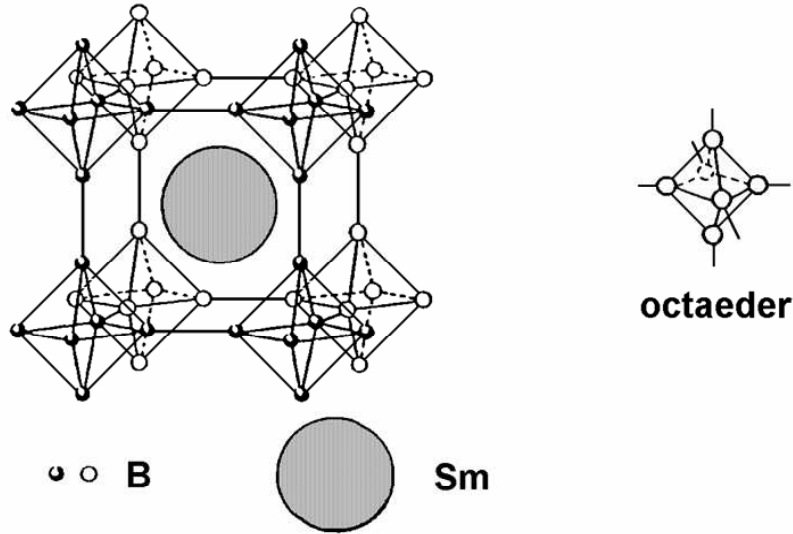


FIG. 1.7 : Structure cristallographique du composé SmB_6 . L'atome de Samarium est enfermé au sein d'une hyper-cage de Bore (figure tirée de [CALDWELL, 2004]).

en fait au centre d'une cage agrandie constituée de Bore (figure 1.7). Le sous réseau de Bore est très rigide, ce qui rend le borure très dur, mais l'atome de Samarium n'est que faiblement lié : la distance typique autour du Samarium est de 3 angstroems environ alors que le rayon métallique est typiquement deux fois plus petit [CALDWELL, 2004].

Le décompte des électrons dans le système est le suivant : Les atomes de Bore ($2s^2 2p^1$) apportent chacun 3 électrons. Or des calculs de mécanique quantiques basés sur la théorie des groupes [LONGUET-HIGGINS et ROBERTS, 1954] ou [YAMASAKI, 1957] ont montré que la formation des octaèdres de bore nécessitait dix bandes de valence soit 20 électrons. Justement, le Samarium ($4f^6 5d^0 6s^2$) apporte deux électrons supplémentaires dans la configuration où il est divalent. Il y a donc bien 20 électrons qui remplissent les orbitales de valence. La plupart des terres rares sont cependant trivalentes, dans ce cas, il y a un électron de plus par site, c'est pourquoi ces composés sont généralement métalliques. De plus, ces composés, les borures de terres rares (RB_6) sont le plus souvent magnétiques dû au caractère trivalent de la terre rare. En effet, pour la plupart des hexaborures, la terre rare enfermée dans l'hypercage de Bore montre d'intéressantes propriétés de ferromagnétisme, d'antiferromagnétisme ou même de supraconductivité [MATTHIAS ET AL., 1968, GEBALLE ET AL., 1968]. Il est à noter que dans ce cas là, la valence de la terre rare est bien définie : soit la terre rare est divalente, soit elle est trivalente.

Mais dans notre cas, où la terre rare qui remplit l'hyper cage de Bore est le Samarium, la question est précisément de savoir si le Samarium est divalent ou trivalent, c'est à dire si il y a ou non un électron par site disponible pour la conduction. Cette question est importante aussi pour le comportement magnétique du composé. En effet, les deux configurations ont des moments magnétiques différents :

- Sm^{2+} : $4f^6 5d^0 6s^2$, $L = 3$, $S = 3$ et $J = 0$
- Sm^{3+} : $4f^5 5d^0 6s^2$ ¹, $L = 5$, $S = \frac{5}{2}$ et $J = \frac{5}{2}$

¹A priori, le sixième électron de la couche 4f est éjecté dans la bande 5d, mais nous verrons que les choses ne sont pas forcément si simples.

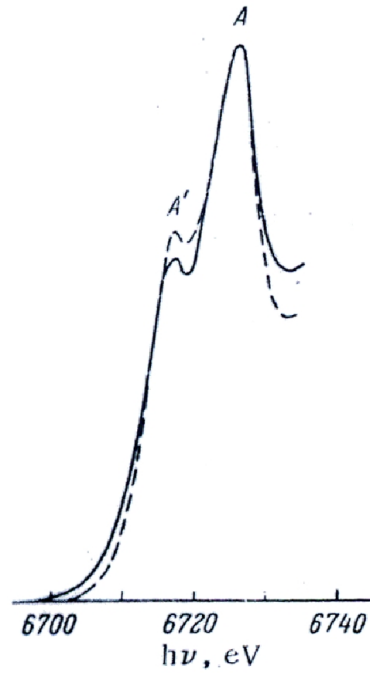


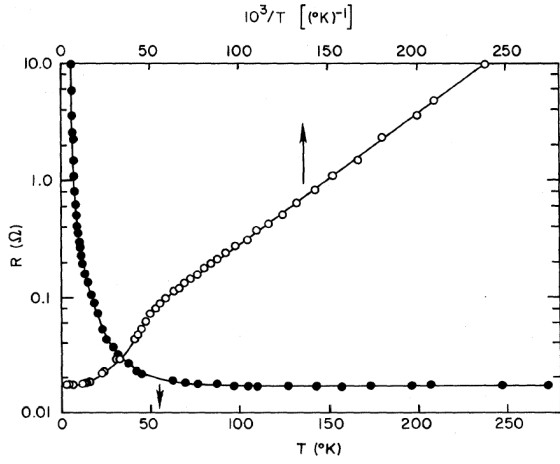
FIG. 1.8 : *Structure fine du spectre d'absorption au seuil L_{III} pour SmB_6 (ligne continue). L'axe des ordonnées qui n'est pas indiqué correspond à l'intensité absorbée en fonction de la longueur d'onde (abscisse). La comparaison est faite avec la courbe théorique (en pointillés) en supposant que le composé contient 40% de Samarium divalent statistiquement distribué avec 60% de Samarium trivalent*[VAINSHTEIN ET AL., 1965]

Propriétés physiques - Historique

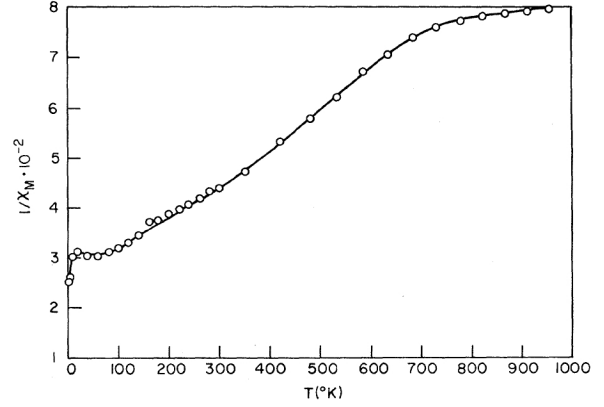
Les premières mesures pour répondre à cette question ont été réalisées sur SmB_6 à la fin des années 60. L'absorption des rayons X a été mesurée pour déterminer la valence du Samarium dans SmB_6 [VAINSHTEIN ET AL., 1965]. Le fait est que SmB_6 fut un des premiers composés à être classifié de valence intermédiaire. La figure 1.8 montre clairement que les deux configurations de valence sont présentes ensemble. Une régression théorique estime la valence du Samarium de l'ordre de 2.6. Cette valeur a été confirmée à nouveau par la suite[CHAZALVIEL ET AL., 1976].

Les premières mesures de transport et de susceptibilité en fonction de la température, réalisées quelques années plus tard[MENTH ET AL., 1969] ont laissé entendre un changement de configuration électronique en fonction de la température. La figure 1.9 montre les résultats expérimentaux. Deux régimes ont été identifiés : À haute température la résistance semble de type métallique puis a un comportement exponentiel de type semiconducteur (jusqu'à une certaine température, environ 4 K, où la résistivité nous le verrons saturer presque). La susceptibilité montre elle aussi un comportement intermédiaire par rapport aux autres terres rares qui expriment soit une susceptibilité de Van Vleck indépendante de la température pour les atomes sans moment magnétique, ou une susceptibilité de type Curie-Weiss pour les atomes avec moment magnétique. Selon les auteurs ce changement de régime qui se situerait vers 100-150 K est très probablement lié au changement de configuration électronique puisque cela coïncide aussi à un changement dans la mesure du paramètre de réseau[MENTH ET AL., 1969].

Cette vision un peu naïve fut rejetée par des mesures Mössbauer[COHEN ET AL., 1970] qui ont mesuré indirectement l'occupation du niveau 4f. En effet, l'"Isomer Shift" mesuré (figure 1.10a) est



(a) Résistance en fonction de la température (cercles fermés) et de l'inverse de la température (cercles ouverts)



(b) Inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température.

FIG. 1.9 : Dépendances en température de propriétés macroscopiques de SmB_6 [MENTH ET AL., 1969].

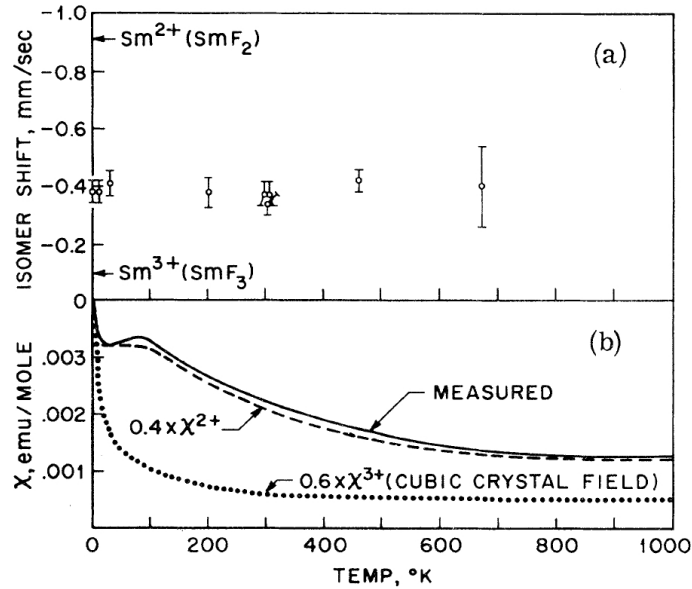


FIG. 1.10 : (a) Mesure de SmB_6 par effet Mössbauer : "Isomer shift" en fonction de la température. (b) Susceptibilité de SmB_6 mesurée en fonction de la température. Les courbes pointillées (respectivement petit-pointillées) représentent des fits considérant 40% d'ions divalents (respectivement 60% d'ions trivalent) [COHEN ET AL., 1970].

directement lié à la densité d'électrons s qui est elle même liée aux électrons f par effet d'écrantage. Le résultat est que la valence du Samarium est constante en fonction de la température. Cela pousse à reconsidérer les mesures de susceptibilité discutées plus tôt. La figure 1.10b tente d'expliquer l'allure de la courbe en considérant une valence de 2.6 pour le Samarium, mais dans tout les cas, la susceptibilité obtenue en additionnant les deux composantes est beaucoup trop importante. Puisque le manque en susceptibilité de la composante divalente n'est pas si important, l'hypothèse la plus vraisemblable est de considérer que la composante trivalente doit être fortement réduite si le moment magnétique est fortement réduit à cause de l'électron qui aura été relâché. Ces mesures Mössbauer combinées aux précédentes mesures de rayons X montrent aussi que la fréquence des fluctuations de valence est intermédiaire entre les fréquences de mesure des rayons X (qui détectent deux pics d'absorption correspondant aux deux configurations) et de l'effet Mössbauer qui ne mesure qu'une valeur moyenne entre les valeurs de chaque configuration.

La première étude relativement complète qui a tenté de réconcilier les mesures d'effet Mössbauer avec les mesures de susceptibilité a été réalisée par Nickerson et al. [NICKERSON ET AL., 1971]. Il y est introduit pour la première fois l'idée que valence et configurations sont deux choses différentes qui impliquent donc des comportements différents. Le modèle repose sur les changements entre la configuration $4f^6$ et une autre configuration de type $4f^5(5d - 6s)$. La rigidité du réseau de Bore combiné à la faible différence d'énergie entre ces deux configurations induit un état fondamental impliquant un mélange de ces deux configurations. Avec cette idée, l'hypothèse d'un diagramme de bandes composé de trois bandes permet de rendre compte des expériences de transport (qui est sensible aux changements de valence). Enfin l'introduction de la configuration $4f^5s$ permet d'expliquer les mesures de susceptibilité qui sont sensibles à la configuration.

Cette étude est un bon point de départ dans la compréhension du composé SmB_6 mais elle passe sous silence la saturation de la résistivité en dessous de 4 K en attribuant cet effet à des lacunes en Samarium induisant une conductivité parasite. Nous allons voir dans la suite qu'il s'agit d'un point très important et très particulier dans la physique de SmB_6 .

La compréhension actuelle

Aujourd'hui, le cas de SmB_6 n'est toujours pas complètement élucidé. Bien sûr ce composé est typique de ce qu'on appelle les composés à valence intermédiaire, semi-conducteurs à petit gap. À haute température, il s'agit d'un jeu de moments paramagnétiques ($4f$) indépendants alors qu'à basse température, les propriétés électroniques ressemblent à celles d'un isolant à faible gap. Le caractère intermédiaire de la valence est bien établi, mais l'origine des fluctuations de valence ainsi que la nature de l'état fondamental restent des questions ouvertes.

Quoi qu'il en soit, l'ouverture du faible gap a été mesurée expérimentalement de façons très diverses. Une revue des principaux résultats peut être trouvée dans les travaux suivants [OHTA ET AL., 1991] et [VONMOLNAR ET AL., 1982]. Le tableau 1.1 récapitule d'une façon quasi exhaustive le jeu de données provenant de différentes méthodes. La valeur du gap varie considérablement. En effet, elle est de 4.7 meV d'après les mesures optiques, 13 meV d'après les mesures neutroniques, seulement 2.7 meV en considérant la spectroscopie tunnel, et environ 5 meV considérant les lois d'activation de la résistivité. Même si la valeur du gap varie beaucoup, celui ci est bien établi. D'ailleurs, le développement des techniques de calculs de bande, avec notamment, la technique LSDA + U (voir chapitre 6) prenant en compte de façon claire la répulsion coulombienne, a permis d'avoir une idée du diagramme de bande pour des systèmes aussi corrélés que SmB_6 .

¹RMN, RES (Résonance Électronique de Spin) ou chaleur spécifique

²Mesures réalisées à très basse température hors du régime typique d'activation

³selon la gamme de température

Références	Transport	spectroscopie par point de contact	Mesures optiques	Diffusion de neu- trons	Autres ¹
[MENTH ET AL., 1969]	5 meV				
[NICKERSON ET AL., 1971]	2.2 meV				
[ALLEN ET AL., 1979]	5 meV				
[BATTLOG ET AL., 1981]		5-8 meV	2-12 meV		
[PENA ET AL., 1981]					5.6 meV
[VONMOLNAR ET AL., 1982]	5.2 meV		3 meV		1.8 meV
[FRANKOWSKI et WACHTER, 1982]		5 meV			
[GUNTHERODT ET AL., 1982]		3-5 meV			
[ALTSHULER ET AL., 1984]					10 meV
[TRAVAGLINI et WACHTER, 1984]			3-4.7 meV		
[OHTA ET AL., 1991]			3.7 meV		
[NANBA ET AL., 1993]			13.7 meV		
[BATKO ET AL., 1993, GABANI ET AL., 1999]	0.5 meV ²				
[ALEKSEEV ET AL., 1993, MIGNOT ET AL., 1994, ALEKSEEV ET AL., 1995, MIGNOT et ALEKSEEV, 1995]				13 meV	
[COOLEY ET AL., 1995a, COOLEY ET AL., 1995b]	7 meV				
[KEBEDE ET AL., 1996]	5-7 meV				
[ROMAN ET AL., 1997]	7 meV				
[SLUCHANKO ET AL., 1999]	20 meV et 3.5 meV ³				
[GORSHUNOV ET AL., 1999, DRESSEL ET AL., 1999]	3 meV		19 meV		

TAB. 1.1 : *Compilation de la majorité des mesures existantes pour déterminer la valeur du gap de SmB_6*

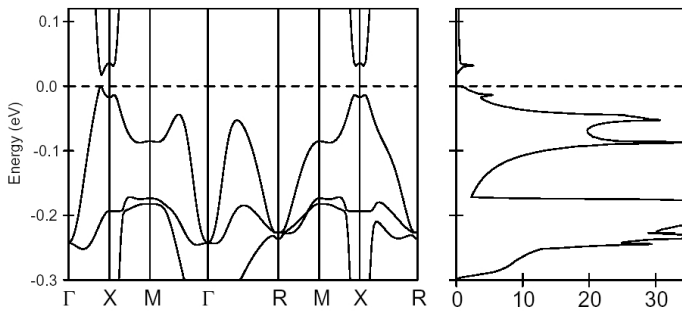


FIG. 1.11 : *Calcul de bandes pour SmB_6 d'après[ANTONOV ET AL., 2002b]. Zoom au niveau de l'énergie de Fermi pour la configuration Sm^{2+} .*

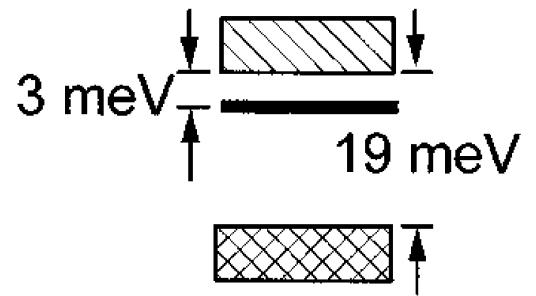


FIG. 1.12 : *Bonne représentation schématique de la compréhension actuelle de SmB_6 . Deux gaps et trois échelles d'énergie d'après[GORSHUNOV ET AL., 1999].*

La figure 1.11 montre un zoom sur le niveau de Fermi dans le cas du Samarium divalent. Le gap est clairement ouvert entre la bande f et la bande d. Il est intéressant de voir que cette image supporte l'hypothèse du gap d'hybridation que nous avons décrit précédemment (figure 1.4) et que localement, dans une même direction de symétrie, le bas de la bande de conduction a acquis un caractère f alors que la bande f a acquis un caractère d. Des calculs de bandes[YANASE et HARIMA, 1992] voient un gap direct très faible et mettent en évidence une forte anisotropie du niveau 4f.

Cependant, en considérant le comportement de SmB_6 à basse température (typiquement $T < 4$ K), il apparaît que le gap n'est pas complètement dépeuplé. La manifestation la plus claire de cette affirmation est la saturation de la résistivité. Au lieu d'observer une divergence de la résistivité, celle-ci sature complètement comme si un deuxième canal de conduction existait en parallèle du grand gap. La présence de ce niveau d'impureté a même poussé à regarder plus en détail les lois d'activation de la résistivité pour finir par trouver deux gaps distincts. En effet, en regardant l'énergie d'activation locale, Gabani et al[GABANI ET AL., 2003] ont mis clairement en évidence deux maximums en fonction de la température. Le second gap est attribué dans ce cas là, à la conduction entre le niveau localisé et la bande de conduction. Des mesures récentes d'optiques ont aussi mis en évidence deux gaps d'énergie distinctes[GORSHUNOV ET AL., 1999].

Le plateau de résistivité observé à basse température suscite une polémique. Il semble que cette conduction supplémentaire provienne d'un niveau d'impureté. Il n'est pas clair de déterminer si ce niveau d'impureté a une origine intrinsèque ou si ce sont réellement des défauts qui induisent ces états dans le gap : voir les références [ALEKSEEV ET AL., 1993], [MIGNOT ET AL., 1994], [ALEKSEEV ET AL., 1995], [MIGNOT et ALEKSEEV, 1995], [COOLEY ET AL., 1995a] et [KASUYA ET AL., 1979]. Quoi qu'il en soit, et en regardant les valeurs du gap mesurées (tableau 1.1), il semble clair que trois échelles d'énergie différentes sont en présence : Un grand gap d'hybridation de l'ordre de 20 meV, un petit gap en dessous de la bande de conduction d'environ 3 à 5 meV et enfin une énergie plus faible à l'intérieur de ce niveau d'impureté qui pourrait expliquer le plateau de résistivité par des lois de type hopping[GORSHUNOV ET AL., 1999]. La figure 1.12 montre le schéma actuellement généralement accepté pour la configuration énergétique de SmB_6 avec les trois ordres de grandeur en présence. Cependant, la dispersion dans les résultats expérimentaux laisse un doute sur la réelle validité de cette description. Nous verrons que d'autres descriptions sont peut-être possibles.

Enjeux de la thèse

Étude sous pression Nous avons déjà répété combien la pression était un paramètre adéquat concernant les systèmes à valence intermédiaire. L'enjeu de cette thèse est de regarder principalement le composé SmB_6 qui a déjà été largement étudié à pression nulle, en faisant varier un nouveau paramètre qui est la pression.

Magnétisme Le premier point est de regarder si le magnétisme apparaît à haute pression comme il est naturel de le penser. Puisque la pression augmente la valence, lorsque les ions Samarium vont se rapprocher complètement de l'état trivalent, un ordre magnétique est attendu. En effet, dans un état où le Samarium serait trivalent, des moments magnétiques locaux seraient formés à chaque noeud du réseau. Dans ce genre de configuration, SmB_6 sous pression doit retrouver les propriétés d'une terre rare normale telle GdB_6 , où le niveau 4f est assez au dessus du niveau de Fermi pour que le Sm soit complètement trivalent. Dans ces conditions, c'est la physique atomique qui dicte la formation d'un moment local et d'un ordre magnétique via les interactions d'échange RKKY. (voir page 18).

Transport La transition isolant métal a déjà été mise en évidence expérimentalement pour des pressions de l'ordre de 5 GPa. Mais les résultats sont incroyablement divers et peu fiables. Nous nous

proposerons dans cette étude de revisiter le transport sous pression avec de meilleures conditions de mesures (voir chapitre 4).

Anisotropie Comme nous l'avons déjà laissé entendre, quelques signes d'anisotropie sont déjà visibles à pression ambiante dans le composé SmB_6 . Nous nous proposerons de regarder comment cette anisotropie se développe sous pression. Ceci sera réalisé expérimentalement avec des mesures de résistivité sous contraintes uniaxiales dans des directions privilégiées du cristal (voir chapitre 5).

Supraconductivité Enfin, si SmB_6 s'avère magnétique à haute pression, et que le composé présente réellement une transition de phase quantique en fonction de la pression, de la supraconductivité pourrait éventuellement être attendue aux alentours de la pression critique par analogie avec ce qui se passe dans les composés de cerium qui présentent des transitions de phase quantiques[FLOUQUET, 2005]. En effet, un récent modèle a été développé pour expliquer l'apparition de supraconductivité induit par les fluctuations de valence[ONISHI et MYAKE, 2000].

1.3 Les modèles théoriques

Dans cette section, nous n'avons aucune prétention de refaire la théorie, mais il nous a semblé important de voir les différentes approches des principales théories concernant SmB_6 . Dans un premier temps nous regarderons les théories qui se sont d'abord imposées avant d'être écartées : la théorie du gap d'hybridation et le réseau de Wigner. Ensuite nous considérerons successivement les deux théories qui semblent aujourd'hui probables : La théorie du pseudo gap d'hybridation d'abord puis le modèle de Falikov et Kimball en détaillant en particulier une de ses variantes, la théorie excitonique.

1.3.1 Les modèles marginaux

L'échec du modèle simple du gap d'hybridation

Comme nous l'avons présenté dans la première section de ce chapitre, l'aspect fondamental dans la physique des composés à valence intermédiaire comme SmB_6 est l'hybridation entre le niveau $4f$ et la bande de conduction. Nous avons déjà donné une représentation graphique de ce phénomène dans la figure 1.4. Dans la suite, nous allons suivre la représentation donnée par Mott[MOTT, 1974, MOTT, 1980]. La figure 1.13 représente à la fois le phénomène d'hybridation (a) et le gap induit (b).

Cette théorie indique un gap Δ calculé de l'ordre de 50-100 K. Et pourtant, cette théorie développée notamment par Mott[MOTT, 1973, MOTT, 1974, MOTT, 1980] sera largement controversée. La critique majeure de ce modèle est qu'il n'est pas réaliste de ne considérer que deux bandes qui se croisent. Ce cas est hautement improbable, et dans la réalité il y a toujours des niveaux dégénérés qui viennent perturber ce cas idéal[ANDERSON, 1981]. Kasuya[KASUYA ET AL., 1983] qui rejette le gap d'hybridation en estimant qu'il ne serait pas compatible avec une bande $4f$ assez étroite propose le réseau de Wigner comme alternative.

Le réseau de Wigner

En 1979, Kasuya propose un nouveau modèle pour comprendre les propriétés de SmB_6 : il considère la formation d'un réseau de Wigner pour ce système fortement corrélé à bande étroite. Sans détailler cette théorie[KASUYA ET AL., 1979], voici les idées clefs.

En considérant la formation d'un réseau de Wigner de n quasiparticules, l'augmentation en énergie cinétique pour former les états localisés peut s'écrire $\frac{\alpha_1 n^2}{N(E_F)}$ et l'énergie d'interaction due à la localisation s'écrit $-\alpha_2 n^2 U(R_W)$. Ici α_1 et α_2 sont des constantes, $N(E_f)$ est la densité d'états au niveau

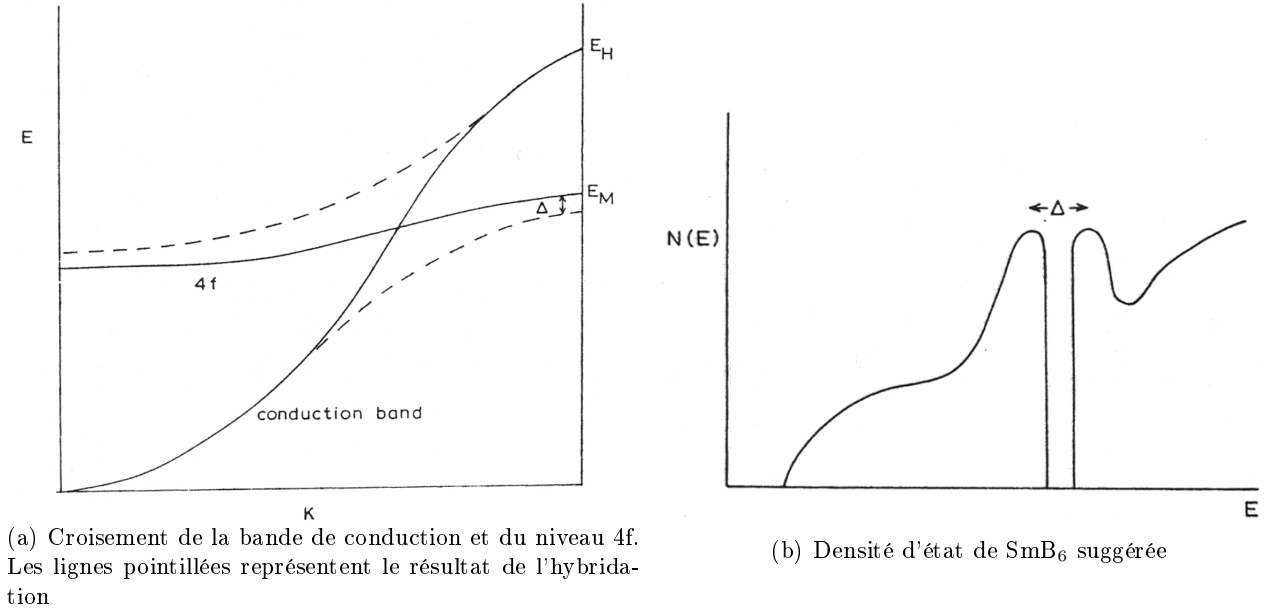


FIG. 1.13 : Le gap d'hybridation d'après [MOTT, 1974]

de Fermi considérée comme quasi constante et $U(r)$ est la fonction qui moyenne les interactions $I(r)$ sur une distance R :

$$U(R) = \int_{R_0}^R I(r) dr \quad (1.7)$$

En différentiant l'énergie par rapport à n , on obtient le rapport $\frac{n}{N}$

$$\frac{n}{N} = 2 \frac{U(R_W)N(E_F) - \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}{-N(E_F) \frac{dU(R_W)N}{dN}} \quad (1.8)$$

avec N représentant le nombre de sites du réseau. Le réseau de Wigner se formera lorsque l'énergie d'interaction coulombienne deviendra supérieure à l'énergie cinétique de bande, ce qui correspond en fait, à un numérateur positif. Il est délicat d'évaluer numériquement le rapport $\frac{n}{N}$ mais puisque la densité d'état est importante au niveau de Fermi due à la présence du niveau $4f$, Kasuya déclare qu'un nombre "considérable" d'électrons doivent participer au réseau de Wigner. Dans le cas de SmB₆, n serait même de l'ordre de grandeur de N .

Au niveau de Fermi, la localisation des n particules crée un gap d'une valeur typiquement $\frac{n}{N(E_F)}$, et puisque n et N sont du même ordre de grandeur, le gap est quasiment de l'ordre de grandeur du niveau $4f$. Mais à cause des masses effectives importantes des électrons $4f$, l'énergie de vibration du réseau de Wigner peut être du même ordre de grandeur que les énergies dues aux phonons. En augmentant la température, le nombre de quasiparticules excitées augmente, le nombre de particules localisées diminue et le gap se réduit.

D'un autre point de vue, ce qui caractérise la théorie de Kasuya est de considérer, contrairement à Nickerson[NICKERSON ET AL., 1971] qu'il n'y a pas formation d'un état lié, mais d'un état diffusé de façon analogue à ce qui se passe dans le cas de l'effet Kondo à une impureté lors de la formation du singulet. Le modèle de Kasuya reste cependant théorique puisque la cristallisation de Wigner est très difficile à réaliser expérimentalement. Pour l'instant les seuls systèmes capables de rendre ce phénomène possible sont les systèmes artificiels à base de semiconducteur contrôlant un gaz électronique à deux dimensions. Voyons désormais les modèles qui nous semblent plus satisfaisants.

1.3.2 Le pseudo gap d'hybridation (Hanzawa)

Après la polémique pour décider si oui ou non, le gap de SmB_6 était vraiment un gap d'hybridation [LAWRENCE ET AL., 1981], [TRAVAGLINI et WACHTER, 1984], [YANASE et HARIMA, 1992], [KIKOIN et MISHCHENKO, 1995], [KASUYA, 1996], Hanzawa décide de conserver l'hamiltonien d'Anderson comme point de départ mais de le dériver de façon plus subtile. Concrètement, sa théorie [HANZAWA, 2002] traite l'hamiltonien d'Anderson en prenant en compte le champ cristallin. Il va ainsi montrer qu'il obtient un pseudo gap d'hybridation qui est réduit voir quasiment annulé à cause de l'anisotropie du cristal.

Les configurations $4f^5$ et $4f^6$ de SmB_6 sont considérées avec respectivement $^6\text{H}_{\frac{5}{2}}$ et $^7\text{F}_0$ comme états fondamentaux. Les électrons de conduction quant à eux sont traités comme des ondes planes. La différence par rapport à l'hamiltonien périodique d'Anderson (qui est la généralisation au réseau de l'équation 1.2, page 16) réside dans la sommation sur un nouvel indice M correspondant aux niveaux de champ cristallin de $^6\text{H}_{\frac{5}{2}}$ ($M = \Gamma_7\alpha''; \Gamma_7\beta''; \Gamma_8\kappa; \Gamma_8\lambda; \Gamma_8\mu; \Gamma_8\nu$). L'hamiltonien sera aussi traité en boson esclave, avec f^\dagger un opérateur de fermion qui crée une configuration $4f^5$ et b^\dagger un opérateur de boson qui crée une configuration $4f^6$. l'hamiltonien s'écrit alors [HANZAWA, 1998]

$$H_{Hanzawa} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_i E_{00} b_i^\dagger b_i + \sum_{iMM'} E_{MM'} f_{iM}^\dagger f_{iM'} + \frac{1}{\sqrt{n}} + \sum_{ikM\sigma} \left(V_{km\sigma} e^{-ikR_i} c_{k\sigma}^\dagger f_{iM} + h.c. \right) + \sum_i \lambda_i \left(\sum_M f_{iM}^\dagger f_{iM} + b_i^\dagger b_i - 1 \right) \quad (1.9)$$

Avec les contraintes des bosons esclaves et la minimisation de l'énergie libre, cet hamiltonien peut se résoudre et les résultats sont représentés sur la figure 1.14. La densité d'état y est tracée pour différentes hypothèses de champ cristallin selon que le fondamental est le doublet Γ_7 (mais avec un écart de champ cristallin infini) ou le quadruplet Γ_8 (toujours avec un écart infini) ou encore le multiplet $^6\text{H}_{\frac{5}{2}}$ mais sans écart de champ cristallin. Le résultat remarquable est que le gap d'hybridation est particulièrement réduit avec la présence du champ cristallin. Il est même quasiment annulé pour le cas du Γ_7 avec l'apparition d'un pseudogap. Bien sûr cette théorie doit encore être développée dans le cas d'un champ cristallin plus réaliste, mais l'idée est importante qu'un gap d'hybridation puisse se développer même si la situation n'est pas la situation idéale décrite par Mott où deux bandes se croisent simplement.

1.3.3 Le modèle de Falikov et Kimball

Principe

Dès la découverte du caractère de valence intermédiaire dans le composé SmB_6 , Falikov et Kimball avaient déjà proposé un modèle simple rendant compte du changement de comportement en fonction de la température [FALIKOV et KIMBALL, 1969]. L'idée de base de ce modèle est de considérer l'interaction entre deux types de particules :

- Les électrons de conduction itinérants.
- Un moment localisé qui est en fait porté par un trou dans le niveau $4f$, puisque la configuration $4f^5$ est magnétique alors que la configuration $4f^6$ ne l'est pas.

En seconde quantification, si nous nommons $a_{\nu\vec{k}\sigma}^\dagger$ l'opérateur de création d'électron dans l'état \vec{k} , la bande ν et avec le spin σ , et $b_{i\sigma}^\dagger$ l'opérateur de création d'un trou au site i avec le spin σ , alors l'hamiltonien considéré par Falikov et Kimball s'écrit :

$$H_{Falikov-Kimball} = \sum_{\nu k\sigma} \epsilon_\nu(\vec{k}) a_{\nu\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\nu\vec{k}\sigma} + \sum_{i\sigma} E b_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma} + H_{interactions} \quad (1.10)$$

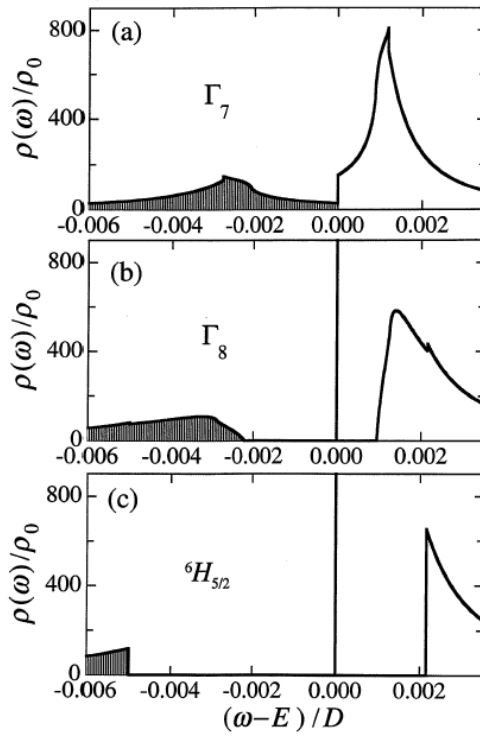


FIG. 1.14 : Densité d'état fermionique en fonction de l'énergie pour trois cas limites : (a) Γ_7 , (b) Γ_8 et (c) ${}^6H_{5/2}$

Les énergies ϵ et E sont telles que le minimum de leur somme correspond à l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou. Le terme d'interaction quant à lui est formellement plus compliqué à écrire puisqu'il est une combinaison linéaire de 6 termes à 4 opérateurs ($b^\dagger b^\dagger b b$, $b^\dagger b^\dagger c^\dagger b$, $b^\dagger b^\dagger c^\dagger c^\dagger$, $b^\dagger c^\dagger c b$, $c^\dagger c b c$ et $c^\dagger c^\dagger c c$). Avec des arguments très simples, les termes à deux opérateurs b^\dagger contenant une répulsion trou-trou qui peut être considérée comme beaucoup trop énergétique et donc très peu probable, ou en tout cas, ne participant pas aux excitations de basse énergie, peuvent être oubliés. D'un autre côté, les termes faisant intervenir plus de deux opérateurs concernant des fonctions d'ondes étendues peuvent aussi être négligés par rapport au terme à deux opérateurs qui est du type :

$$H_{interactions} = G b_{i\sigma}^\dagger c_{\nu i\sigma'}^\dagger c_{\nu' i\sigma'} b_{i\sigma'} \quad (1.11)$$

où les opérateurs c et c^\dagger sont les opérateurs de Wannier correspondant aux opérateurs de Bloch a et a^\dagger . Cet hamiltonien représente bien l'interaction entre un électron et un trou. Dans le cas de SmB_6 , Falikov et Kimball ont dérivé cet hamiltonien pour trouver un gap $\Delta = 4.4$ meV qui est tout à fait de l'ordre de grandeur des résultats précédemment cités.

Dans la suite, nous allons détailler la théorie excitonique qui est en fait une variante du modèle de Falikov et Kimball.

Le modèle excitonique de Kikoin

Dans son évolution sous pression, le composé SmS présente trois états différents sous pression (voir chapitre 3). C'est la découverte de la troisième phase sous pression dans le diagramme de phase de SmS [LAPIERRE ET AL., 1981] qui a initié cette théorie. Puisqu'il y a trois différents états de SmS en fonction de la pression, si le premier est un état divalent, le dernier un état où le Samarium est quasi trivalent, entre les deux doit se trouver un autre état. Historiquement, ce sont

essentiellement les expériences sur les modes de vibration du réseau[ALEKSEEV ET AL., 1989] qui ont fait progresser cette théorie. La découverte d'un mode supplémentaire a été associée à un état résonnant[KIKOIN et MISHCHENKO, 1993]. L'idée de base de Kikoin a été de regarder dans SmS comment l'état f^6 et l'état excitonique sont dégénérés. Dans le cas de SmB₆ qui ne possède pas de vrai gap, il faut d'abord regarder comment le système s'hybride ; Après hybridation le système présente deux bandes séparées d'un gap, et la situation est ramenée à celle de SmS.

Voyons concrètement cette théorie. Les bases du modèle ont été publiées dès 1984[KIKOIN, 1984]. Ici nous nous contentons d'en résumer les principaux points mais tous les détails se trouvent dans l'article datant de 2000 [CURNOE et KIKOIN, 2000a].

État fondamental Après hybridation, entre une bande assez localisée et une bande de conduction nous obtenons donc $\epsilon_1(k)$ la bande de trous en forte interactions et $\epsilon_2(k)$ la bande de conduction. L'hamiltonien correspondant s'écrit

$$H = \sum_{ij,\sigma} t_{ij} c_{1i\sigma}^\dagger c_{1j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{1i\sigma} n_{1i-\sigma} + \sum_{k\sigma} \epsilon_2(k) c_{2k\sigma}^\dagger c_{2k\sigma} + H_{12} \quad (1.12)$$

représentant respectivement l'énergie cinétique de la bande 1, l'énergie de Coulomb de la bande 1, l'énergie cinétique de la bande 2 et l'interaction électron trou. C'est ce dernier terme qui va être responsable de la formation de l'état excitonique. Il consiste essentiellement en une interaction coulombienne inter-bande. Il peut donc s'écrire

$$H_{12} = \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \sum_{\sigma\sigma'} W(k_1, k_2, k_3, k_4) c_{1,k_1\sigma}^\dagger c_{1,k_2\sigma} c_{2,k_3\sigma'}^\dagger c_{2,k_4\sigma'} \quad (1.13)$$

L'hamiltonien considéré est donc une variation de l'hamiltonien de Falikov et Kimball vu précédemment (équation 1.10). La particularité du modèle de Kikoin est de rajouter une composante "valence intermédiaire" à cette théorie. En effet la considération simple des excitations électrons trous, ne suffit pas à expliquer les propriétés de basse température observées. Il faut un autre type d'excitation qui forme vraiment un état de valence intermédiaire et qui résulte du fait que les deux configurations en jeu soient dégénérées. Concrètement, cet exciton est réalisé lorsqu'un électron f est éjecté dans une bande de conduction au niveau des atomes de Bore. Mais pour cela, ceux-ci doivent avoir la même symétrie de type f (voir figure 1.15).

L'état excitonique est représenté par l'opérateur $|\Psi_{ex}\rangle = N^{-1} \sum_m |\psi_m\rangle$ avec $|\psi_m\rangle$ qui représente un exciton au site m ; c'est à dire une paire électron trou faiblement liée. D'un autre côté, l'opérateur $|0\rangle$ représente $\prod_n |0_n\rangle$.

La particularité du terme H_{12} est de mixer ces deux états. Après diagonalisation, nous obtenons alors, respectivement un nouvel état fondamental et un nouvel état excité :

$$|0_m^-\rangle = \cos \theta |0_m\rangle + \sin \theta |\psi_m\rangle \quad (1.14)$$

$$|\psi_m^-\rangle = -\cos \theta |\psi_m\rangle + \sin \theta |0_m\rangle \quad (1.15)$$

où le nouvel état fondamental contient lui même une certaine proportion excitonique pondérée par $\sin^2 \theta$. Le nouvel état excité est obtenu naturellement et la valence peut s'exprimer ainsi

$$n_v = 3 - (\bar{n}_f - \sin^2 \theta) \quad (1.16)$$

C'est pourquoi, lorsque l'énergie de "liaison" de l'exciton est du même ordre de grandeur que l'énergie du gap, $\sin^2 \theta$ peut atteindre $\frac{1}{2}$ et la valence peut devenir supérieure à 2.5 ; ainsi le phénomène de fluctuation de valence et celui de valence non entière semblent corrélés. Voyons donc comment ces fluctuations de valence peuvent induire un état localisé.

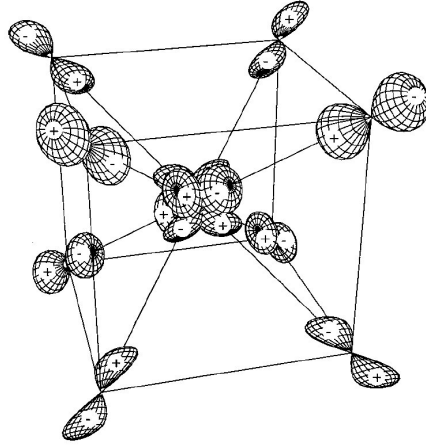


FIG. 1.15 : Représentation graphique des orbitales concernées par l'hybridation (d'après [CURNOE et KIKOIN, 2000a]). Une orbitale $4f$ est localisée au centre du cube, et entourée de 8 orbitales p à chaque sommets du cube. Le signe des orbitales p leur permet d'avoir la même symétrie que l'orbitale f .

Piégeage des électrons de conduction Les fluctuations de valence qui ont des temps caractéristiques proches de ceux des phonons (typiquement 10^{-13} s) doivent pouvoir interagir avec les électrons de conduction avec un mécanisme similaires aux polarons. Pour comprendre l'interaction des électrons avec les fluctuations de valence, Kikoin introduit un opérateur A^\dagger qui représente un transfert de charge entre la périphérie et le centre de la cellule. Le nouvel hamiltonien peut alors s'écrire

$$H_e = \sum_{k\sigma} \epsilon_2(k) c_{2k\sigma}^\dagger c_{2k\sigma} + \Omega_0 A^\dagger A + \sum_{k_1, k_2, \sigma} [W_{vf}(k_1, k_2) c_{2k_1\sigma}^\dagger c_{2k_2\sigma} A^\dagger + \text{c.c.}] \quad (1.17)$$

Le mode vibratoire Ω_0 décrit la polarisation des ions Samarium. Quant au troisième terme, il représente directement le couplage des électrons de conduction avec ce transfert de charge. La résolution de cet hamiltonien est détaillé dans la référence [CURNOE et KIKOIN, 2000a]. En calculant la fonction de Green associée, cet hamiltonien présente un état lié correspondant à une énergie

$$\omega_1 = 3.5 \text{ meV} \quad (1.18)$$

Il s'agit d'un état correspondant au piégeage d'un électron de conduction par les fluctuations de valence. L'énergie de stabilisation de cet état lié doit être supérieure à l'énergie cinétique de l'électron de conduction pour que ce piégeage soit réalisé, c'est pourquoi l'augmentation de la masse effective due à l'effet d'hybridation favorise la formation de cet état dit "auto-piége".

Bien sûr, cet état localisé va gouverner les propriétés du composé SmB_6 à basse température. Il correspond à l'état d'impureté qui avait été trouvé expérimentalement (voir section précédente) et est donc bien cohérent avec les données expérimentales. Cependant, la nature intrinsèque de ce niveau localisé aura son importance. En particulier, il impose la résistivité électrique à très basse température. Mais nous reviendrons là-dessus au chapitre concernant le transport dans le composé SmB_6 .

La théorie de Kikoin a tout de même quelque chose de gênant, c'est qu'elle ne laisse aucune place à l'effet Kondo. En effet, le seul moment où l'effet Kondo pourrait être considéré (à haute pression) c'est lorsque l'ordre magnétique peut apparaître et lorsque l'effet Kondo est donc déjà négligeable. Nous reviendrons sur cette idée au chapitre 6 en présentant une vision très simple de l'influence de la pression sur SmB_6 d'après ce modèle excitonique.

1.3.4 Influence théorique de la pression

Nous venons de voir que les deux grandes descriptions théoriques de SmB_6 impliquent soit un hamiltonien de type réseau d'Anderson, soit un hamiltonien de type Falikov-Kimball. Voyons rapidement les travaux théoriques qui ont récemment tenté d'inclure la pression comme paramètre dans ces systèmes.

La pression dans le réseau d'Anderson

Un travail annexe a été réalisé par Peter Riseborough qui a considéré l'influence du dopage dans SmB_6 [RISEBOROUGH, 2003]. Nous allons plutôt nous concentrer sur l'influence de la pression. Des travaux ont été développés par des chercheurs chinois [XU ET AL., 1996, ZHANG, 2001]. L'hamiltonien du réseau d'Anderson considéré est traité en représentation boson esclave pour s'affranchir du terme à quatre opérateurs.

$$H_{\text{Réseau d'Anderson}} = \sum_{km} \epsilon_k c_{km}^\dagger c_{km} + V \sum_{lm} \left(c_{lm}^\dagger f_{lm} b_{lm}^\dagger + \text{c.c.} \right) + E_0 \sum_{lm} f_{lm}^\dagger f_{lm} \quad (1.19)$$

où c_{km}^\dagger est l'opérateur de création de la bande de conduction m avec le vecteur \vec{k} , f_{lm}^\dagger l'opérateur de création du niveau f_m au site l et b_{lm}^\dagger le boson esclave garantissant la non double occupation sur un site.

Dans ce contexte, l'introduction de la pression s'obtient en définissant le nouvel opérateur de volume Ω_t

$$\Omega_t = \sum_l \left(b_l^\dagger b_l \Omega_0 + (1 - b_l^\dagger b_l) \Omega_1 \right) \quad (1.20)$$

où ω_0 et Ω_1 sont respectivement les volumes de mailles correspondant aux configurations divalentes ($4f^6$ et $b_l^\dagger b_l = 1$) et trivalentes ($4f^5$ et $b_l^\dagger b_l = 0$). L'introduction de cet opérateur permet ensuite de dériver la fonction de partition en rajoutant le terme $p\Omega_t$ dans l'énergie. Le résultat de la résolution de ce problème est représenté dans la figure 1.16. Puisque dans notre cas, le Samarium, isolant Kondo à trou est considéré, une augmentation réelle de pression est représentée par un terme $p\Delta\Omega < 0$. Dans le cas du Samarium, l'influence de la pression est donc de fermer petit à petit le gap. En effet, les pressions croissantes correspondraient aux courbes (a), (b), (c), (d) puis (e). Le gap au niveau de Fermi se resserre de plus en plus.

La pression dans le modèle de Falicov-Kimball

Dans le modèle de Falicov-Kimball, les théories développées concernant la dépendance en pression du système considèrent en fait que la pression va changer le niveau de Fermi. Ces théories considèrent donc l'évolution du système en fonction de l'énergie de Fermi [FARKASOVSKY, 1995a, FARKASOVSKY, 1995b]. La résolution du problème a été réalisée numériquement sur des clusters, en calculant les configurations les plus stables.

Nous représentons ici sur la figure 1.17 la dépendance du gap en fonction de la densité électronique. Cela représente indirectement la dépendance en pression du gap. Les données montrent une variation très brutale du gap.

Une autre approche a été développée, toujours à partir du modèle de Falicov-Kimball, mais en rajoutant un terme d'hybridation [PARK ET HONG, 2005]. Le modèle se trouve au final à mi chemin entre le modèle de Falicov-Kimball, et le modèle d'Anderson. Il se trouve que l'effet ajouté par le terme d'hybridation est assez faible. La figure 6.8(b) indique que le gap se ferme là encore de façon brutale pour une valeur critique de la pression. Cette même étude a permis d'estimer aussi la variation du nombre de porteurs lié à la valence. Le point important est de constater que cette grandeur varie de façon très douce et continue par rapport au gap.

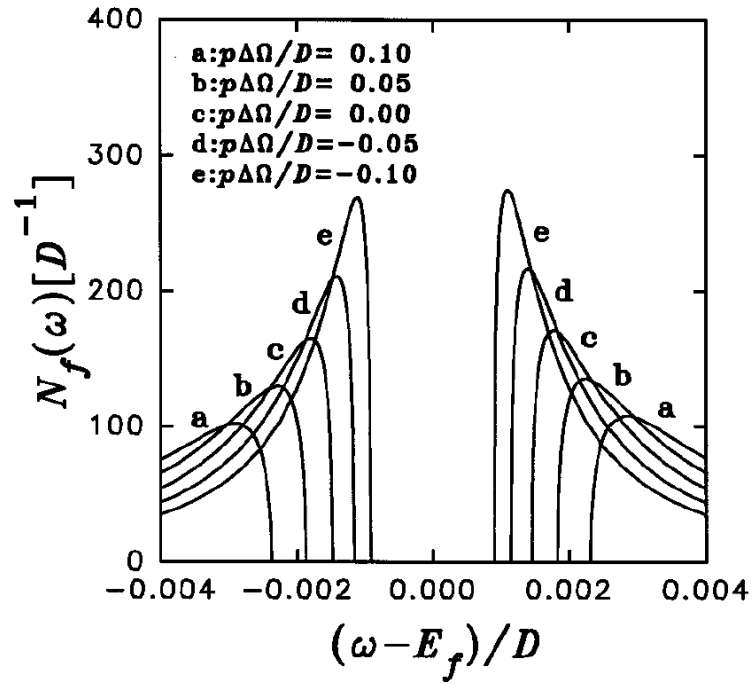


FIG. 1.16 : Influence de la pression sur la densité électronique du système pour différentes pressions d'après[XU ET AL., 1996].

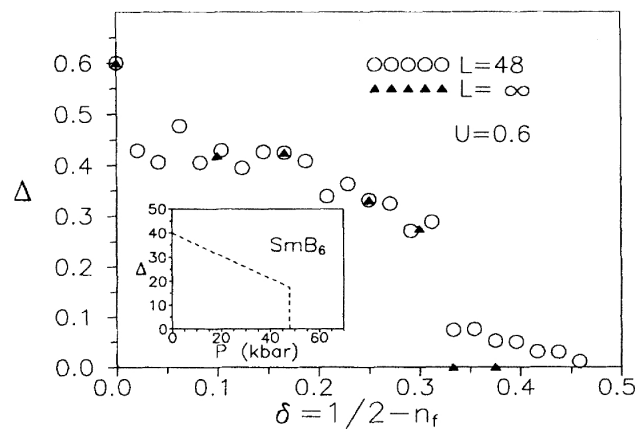


FIG. 1.17 : Dépendance indirecte du gap en pression (en fonction de la densité électronique en réalité). L'insert montre un résultat précédent obtenu pour SmB_6 [COOLEY ET AL., 1995a]. U et un paramètre pour l'énergie électrostatique et L représente la taille des clusters utilisés pour la simulation numérique.

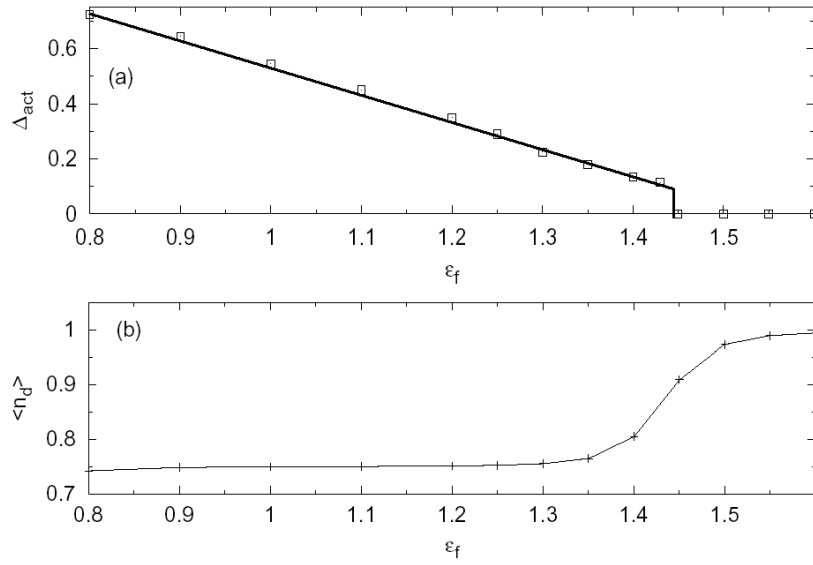


FIG. 1.18 : Variation du gap et de n_f en fonction de l'énergie de Fermi d'après [PARK et HONG, 2005].

Bilan

Les modèles théoriques tenant compte de la pression ne se sont développés que récemment. Le premier commentaire est la confirmation théorique de la fermeture du gap sous pression. De façon plus intéressante la majorité des modèles suggère que la transition lors de la fermeture du gap puisse être du premier ordre avec une discontinuité dans la variation du gap associée à une douce augmentation de la valence.

Mis à part cela, le champ d'investigation des composés à valence intermédiaire est encore largement ouvert. Le prochain chapitre débute notre étude expérimentale en s'intéressant particulièrement aux propriétés magnétiques de SmB_6 sous pression.

Chapitre 2

Mise en évidence du magnétisme à haute pression dans le composé SmB_6

Sommaire

2.1	Ordre à courte distance	37
2.1.1	Principe du “Nuclear Forward Scattering” (NFS)	37
2.1.2	Dispositif expérimental	39
2.1.3	Résultats	41
2.2	Ordre à longue distance	43
2.2.1	Mesure de la Chaleur spécifique	43
2.2.2	Dispositif expérimental	43
2.2.3	Extraction de la chaleur spécifique	46
2.2.4	Résultats	49
2.3	Discussion du diagramme de phase	54
2.3.1	Tracé du diagramme	54
2.3.2	Discussion	55

La première partie de cette thèse a constitué à mettre en évidence l'apparition du magnétisme dans le composé à valence intermédiaire SmB_6 . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la théorie prévoit que sous pression, SmB_6 récupère un comportement typique de l'ion Samarium trivalent, et montre donc un ordre magnétique.

Afin de mettre en évidence du magnétisme, nous avons eu l'opportunité de combiner à la fois une approche microscopique et une approche macroscopique. Du temps de faisceau obtenu à l'ESRF a permis à Alessandro Barla et al. de mener à bien des expériences de “Nuclear Forward Scattering” pouvant détecter un ordre local. Quant aux mesures macroscopiques, elles ont été réalisées au laboratoire par des mesures de chaleurs spécifiques sensibles aux propriétés massives.

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés ; d'abord montrant un ordre magnétique à courte distance puis témoignant d'un ordre à longue distance. Enfin, le diagramme de phase de SmB_6 est proposé et brièvement discuté.

2.1 Ordre à courte distance

2.1.1 Principe du “Nuclear Forward Scattering” (NFS)

Il est possible de décrire le NFS comme un effet Mössbauer “moderne”, alors rappelons nous ce qu'est l'effet Mössbauer.

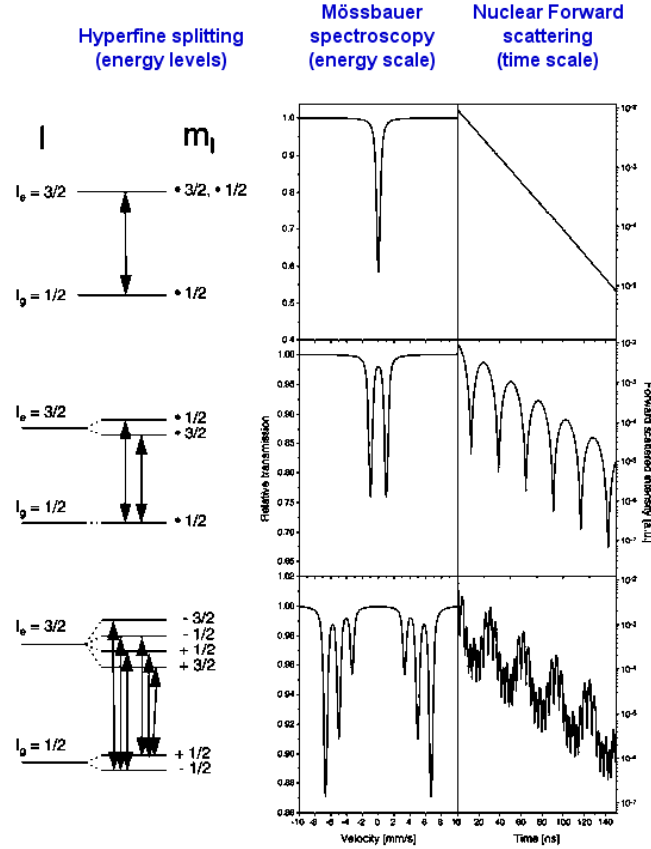


FIG. 2.1 : Comparaison entre la spectroscopie Mössbauer classique et le NFS dans différentes configurations énergétiques, d'après [BARLA, 2001]. Niveaux non “splités” en l'absence d'interactions hyperfines (en haut), niveaux “splités” par une interaction quadrupolaire (au milieu) et niveaux “splités” par une interaction magnétique (en bas)

Effet Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'analyse physique basée sur l'absorption sans recul de photons gamma qui permet l'étude des interactions hyperfines entre noyaux et électrons. Un spectromètre Mössbauer classique comprend une source de rayons gamma, qui se déplace avec une accélération constante entre deux vitesses extrêmes. Dans cette configuration, l'énergie du rayonnement gamma est donc modifiée par effet Doppler. Le rayonnement gamma est ensuite absorbé par un absorbeur stationnaire puis détecté par une chaîne de comptage de type nucléaire en fonction de la vitesse de la source radioactive. Un spectre est donc enregistré comme un pourcentage de transmission relative en fonction de la vitesse de la source, qui est une mesure de l'énergie du rayonnement gamma, c'est pourquoi on parle de spectroscopie.

Les allures des spectres typiques sont représentées dans la partie gauche de la figure 2.1. Trois effets majeurs modifient les niveaux énergétiques et influencent donc la forme du spectre mesuré :

- *Le déplacement isomérique*, lié à la densité électronique au niveau du noyau est observé comme un déplacement en énergie de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission.
- *L'interaction quadrupolaire*, due à l'interaction du moment quadrupolaire du noyau avec la distribution asphérique de charges électroniques se manifeste par un doublement du pic initial dont la séparation est une mesure de cette interaction et de la dissymétrie de l'environnement du noyau.

- *L'interaction magnétique* entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique des électrons ou un champ extérieur apparaît comme un multiplet, dont l'éclatement est relié au moment magnétique porté par le noyau.

NFS

Dans le cas de la spectroscopie Mössbauer classique, le changement de la vitesse de la source induit réellement un balayage en énergie, et les différences d'énergie entre les niveaux peuvent être excitées progressivement. La technique de NFS est différente, elle utilise un rayonnement synchrotron puissant et large en énergie qui permet d'exciter tous les niveaux en même temps. Il s'agit alors de regarder précisément la relaxation de ces niveaux pour pouvoir ensuite tirer des informations.

Dans une fenêtre temporelle suivant l'excitation, les différents niveaux vont relaxer, mais puisqu'ils sont proches en énergie, ils vont interférer entre eux pour donner lieu à des battements quantiques. Ces battements caractérisent indirectement les écarts entre niveaux excités.

A titre d'exemple, la figure 2.1 compare les signaux obtenus avec les deux techniques pour les mêmes configurations énergétiques. Si l'effet Mössbauer montre directement les énergies de transition, les mesures de NFS montrent les battements indirectement liés à ces transitions.

Les résultats doivent donc ensuite être comparés à des modèles d'interaction hyperfine. Certains paramètres sont libres et il s'agit de réaliser des régressions pour coïncider avec les courbes mesurées expérimentalement. Cette technique est donc indirecte et par rapport à la spectroscopie Mössbauer classique, les paramètres libres sont obtenus plus difficilement, mais le grand avantage de cette technique est de disposer d'une grosse intensité grâce au faisceau de rayons x, et surtout de ne pas être limité par le choix de la source radioactive.

2.1.2 Dispositif expérimental

Pression

Les mesures ont été réalisées jusque très haute pression (de l'ordre de 20 GPa). Pour atteindre ces ordres de grandeur, les cellules de pression utilisées étaient des cellules à enclume diamant, chargées avec de l'azote. La technique de pression sera détaillée plus précisément dans la prochaine section.

Mesure

SmB_6 a été mesuré sous forme de poudre (préparée par g. Lapertot au SPSMS, CEA Grenoble) isotopiquement enrichie à 97%. Les mesures ont été réalisées sur la ligne ID22N à l'ESRF, à Grenoble. En entrée de ligne, un monochromateur sélectionne l'énergie de résonance ($E_0 = 22.494$ keV) correspondant à la transition $\frac{5}{2} - \frac{7}{2}$ pour le ^{149}Sm . Ceci est réalisé en deux fois par la succession d'un monochromateur basse résolution et d'une combinaison de réflexions sur les plans $\text{Si}(8\ 0\ 0)$ et $\text{Si}(16\ 8\ 8)$. Enfin, le faisceau est focalisé sur la cellule de pression qui est elle même insérée dans un cryostat de type ^4He pompé.

Cette expérience doit être réalisée quand le fonctionnement du synchrotron est bien particulier, c'est à dire lorsqu'il est en mode pulsé. En effet, dans ce mode de fonctionnement, il existe des fenêtres temporelles après chaque "pulse" où il est possible de regarder attentivement la relaxation du signal d'émission provenant de l'échantillon sans être contaminé par le signal source. La détection se fait d'ailleurs par quatre barrettes de photodiodes.

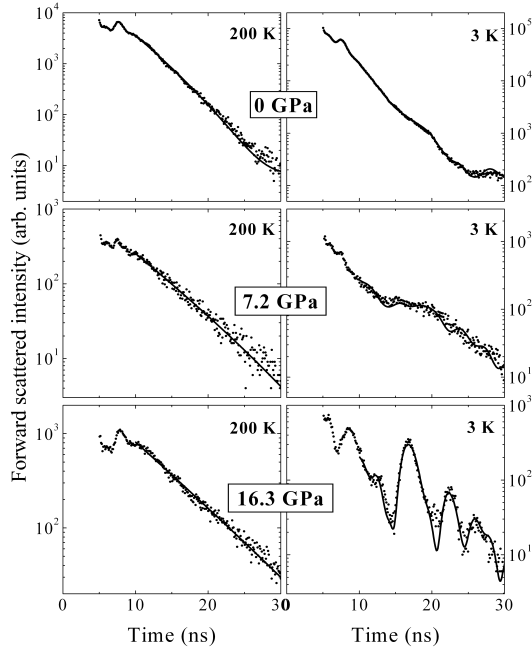


FIG. 2.2 : Spectre NFS du composé SmB_6 pour différentes pressions à haute température (à gauche) et à basse température (à droite).

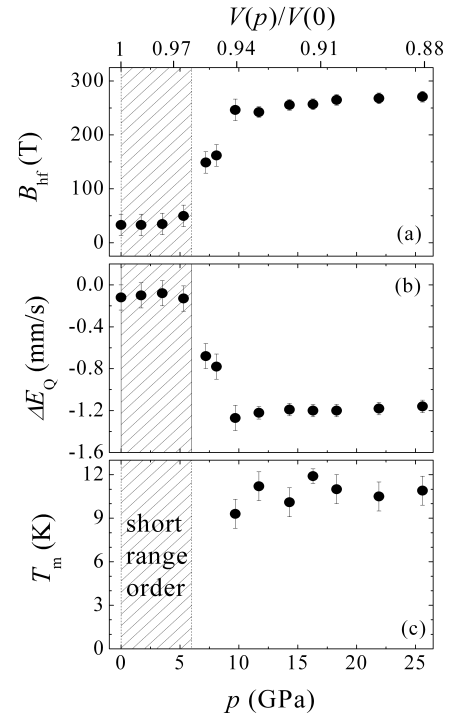


FIG. 2.3 : Dépendance en pression (et en volume) du champ hyperfin, de l'interaction quadripolaire et de la température d'ordre.

2.1.3 Résultats

La figure 2.2 montre une sélection de spectres obtenus à haute et basse température pour différentes pressions. À haute température ($T = 200$ K), quelle que soit la pression, le spectre est caractéristique d'un niveau simple non modifié. Aucune interaction magnétique ou quadripolaire n'est présente. SmB_6 est dans un état non magnétique.

Au contraire, en considérant les spectres à basse température ($T = 3$ K), et en augmentant la pression, il est possible de distinguer trois différents régimes. À basse pression, le spectre montre une forte distribution d'interactions hyperfines alors qu'à haute pression, des battements quantiques sont clairement mis en évidence. Un régime intermédiaire est observé pour des valeurs modérées de la pression (typiquement entre 6 et 10 GPa).

Les détails expliquant la façon d'analyser les courbes peuvent être trouvés dans [BARLA, 2001]. Le jeu est de trouver les bon paramètres qui vont représenter le mieux possible les courbes expérimentales. Ainsi est-il donc possible de remonter au champ hyperfin et à l'interaction quadripolaire. Ces données sont tracées figure 2.3. Les trois régimes sont alors plus clairement identifiés.

- À basse pression, le composé n'est pas ordonné magnétiquement. Cependant, les résultats des analyses indiquent que la fraction magnétique n'est pas nulle. En effet, si 70% des sites de Sm ne ressentent pas de champ hyperfin, 30% sont magnétiques avec une distribution de champ hyperfin assez large entre 40 et 170 T [BARLA ET AL., 2005]. Ceci peut être cohérent avec des fluctuations de valence qui seraient plus lentes que le temps caractéristique d'observation par NFS qui est de l'ordre de 10^{-8} s.
- De 6 à 10 GPa, les paramètres évoluent fortement caractérisant une plage de pression qui pourrait correspondre à un mélange de phase. En effet, la variation importante des paramètres suggère que la transition de phase soit du premier ordre et favorise donc cet état mixte aux alentours de la transition.
- Enfin, pour des pressions (p), $p > 10$ GPa, les paramètres se stabilisent, avec un fort champ hyperfin, caractéristique d'un état magnétique. Dans cette phase haute pression, il est possible de caractériser la température d'ordre T_m en regardant l'évolution des paramètres en fonction de la température. Ceux-ci ont été reportés figure 2.4. Il apparaît que la température d'ordre est assez stable en pression (les résultats complets sont rapportés figure 2.3). Seule, la valeur des paramètres de champ hyperfin et d'interaction quadripolaire change selon que le système se trouve dans la phase clairement magnétique ($p > 10$ GPa) ou dans le mélange de phase ($6 < p < 10$ GPa). Dans tout les cas, cependant, la forte variation de ces paramètres aux alentours de T_m semble indiquer une transition du premier ordre.

La variation quasi binaire du gradient de champ électrique est un bon indicateur du fait que la fonction d'onde se renormalise toujours vers un état de valence entière : à basse pression, l'effet quadripolaire est celui qui doit correspondre à la configuration $2+$ alors que pour les hautes pressions, une rapide transition apparaît vers une valeur qui doit correspondre à la configuration $3+$.

Pour résumer, cette expérience de NFS a donc clairement mis en évidence un ordre homogène à courte distance dans le composé SmB_6 dans la gamme de pression, $p > 10$ GPa, avec une température d'ordre de l'ordre de 12 K. Il semble aussi que la transition vers l'état magnétique passe par une étape de mélange de phase où le champ hyperfin et l'interaction quadripolaire ont des valeurs intermédiaires. Il s'agit de voir désormais si cet ordre magnétique s'établit de façon volumique dans l'échantillon, ou s'il s'agit juste d'un ordre à courte distance.

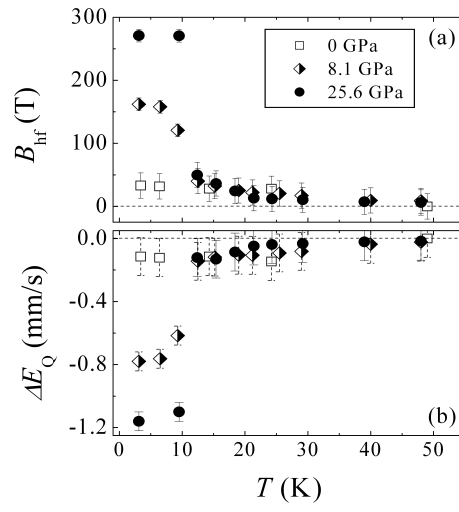


FIG. 2.4 : *Dépendance en température du champ hyperfin et de l'interaction quadripolaire pour différentes pressions*

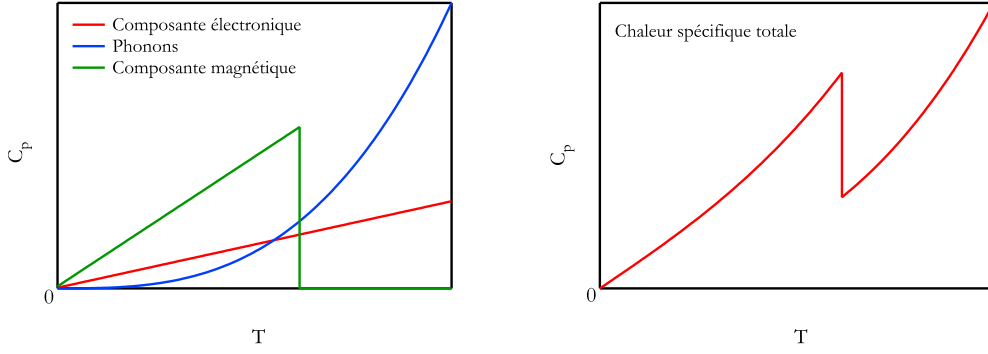


FIG. 2.5 : Allure de la chaleur spécifique magnétique pour une transition du deuxième ordre. À gauche, le détail des trois composantes dues aux électrons, aux phonons et au magnétisme. À droite, l'allure générale de la chaleur spécifique.

2.2 Ordre à longue distance

2.2.1 Mesure de la Chaleur spécifique

La chaleur spécifique est une grandeur thermodynamique qui rend compte de l'intégralité du volume de l'échantillon. C'est donc une mesure bien adaptée pour voir si l'ordre magnétique détecté par NFS est bien un ordre magnétique à longue portée.

Lors d'une transition de phase magnétique, le comportement attendu est une forte variation de la chaleur spécifique. En effet, l'ordre magnétique induit directement une composante magnétique dans la chaleur spécifique, et la transition de phase est caractérisée par un saut dans la chaleur spécifique (Pour un calcul simple détaillé, voir par exemple [POURRET, 2004]).

Cette contribution à la chaleur spécifique doit évidemment être considérée en plus des contributions naturelles que sont les phonons (en βT^3) et le terme électronique (en γT). Généralement (spécialement à basse température) le terme magnétique n'est pas négligeable et la transition est souvent visible dans la forme générale de la chaleur spécifique (figure 2.5).

2.2.2 Dispositif expérimental

Pression

Les gammes de pression considérées sont toujours de l'ordre de la dizaine de Gigapascal (GPa). Notre choix s'est donc porté tout naturellement vers les cellules à enclume diamant qui offrent la meilleur hydrostaticité possible. Le caractère transparent des enclumes aura, nous le verrons, aussi son importance. La photo d'une cellule utilisée est présentée figure 2.6. Son plan vu de coupe y est juxtaposé. La cellule est constituée d'une enclume fixe, et d'une autre enclume montée sur un piston qui coulisse. Les deux enclumes de diamants viennent serrer un joint en inox. Au préalable, un trou aura été creusé dans ce joint, c'est lui qui constitue la chambre de pression. Cet espace sera ensuite rempli d'un fluide transmetteur de pression, et de l'échantillon.

La différence principale avec les mesures de NFS est que dans le cas de mesure de chaleur spécifique, il est nécessaire de collecter des informations directement sur l'échantillon. Typiquement, il est indispensable de connaître précisément la température au niveau de l'échantillon. Pour cela, il va être nécessaire de souder un thermocouple sur l'échantillon. C'est de là que découle la difficulté majeure, il s'agit d'amener des fils depuis l'échantillon, jusqu'à l'extérieur de la cellule. Il faut donc



FIG. 2.6 : Photo d'une cellule pression typique à enclume diamant démontée, juxtaposée à son plan vu de coupe (d'après [THOMASSIN, 2000]). (1) représente le diamant inférieur sur lequel vient se fixer le socle (2); le joint (3) est alors posé sur le diamant mobile (4) puis amené dans la cellule. Des rondelles (5) permettent d'ajuster le piston et le tout est fermé et vissé grâce à la pièce (6). Les dimensions typiques de la cellule sont 2 cm de diamètre par 4 cm de haut .

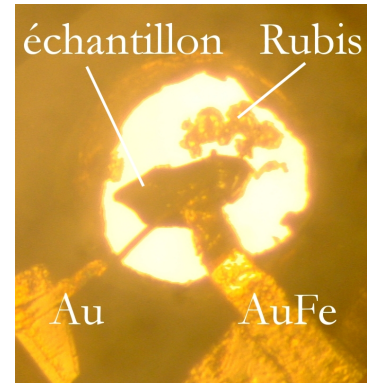
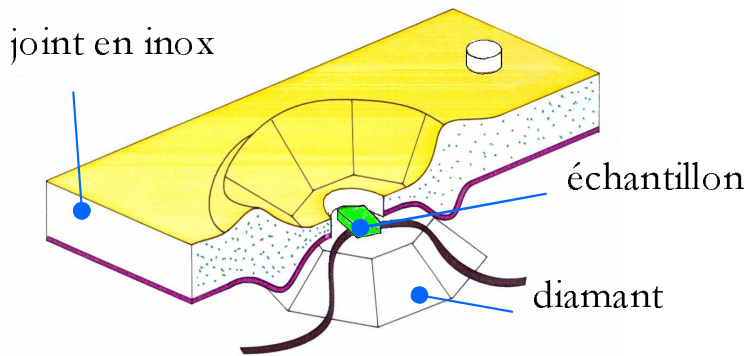


FIG. 2.7 : Zoom au niveau de la chambre de pression. À gauche un dessin schématisé (d'après [THOMASSIN, 2000]) du joint de la cellule (l'isolation est représentée en violet), à droite une photo de l'échantillon installé dans la chambre de pression

réaliser soigneusement un passage de fils tout en garantissant étanchéité et isolation. Voyons en détail le montage d'une cellule de pression :

Puisque le joint est en inox, il faut lui ajouter une couche d'isolation. Celle-ci est réalisée avec de la colle (type stycast blanche) à laquelle aura été incorporée de la poudre d'alumine. Au niveau de la table du diamant, sous le joint, les fils du thermocouple, peuvent alors être connectés par contact à des nappes qui emmènent le signal vers l'extérieur de la cellule. Enfin, nous incorporons dans la chambre de pression, à côté de l'échantillon, quelques grains de rubis qui nous serviront à mesurer la pression. Pour illustration, la figure 2.7 décrit graphiquement la situation au niveau de la chambre de pression.

La dernière étape consiste à charger la cellule avec le milieu transmetteur. Nous avons généralement utilisé de l'argon qui possède de très bonnes qualités d'hydrostaticité¹ (gradients de pression inférieurs au kilobar) jusqu'aux pressions considérées (de l'ordre de 10 GPa) et qui a le mérite par rapport à l'hélium de moins se contracter[BLANCHARD, 2000]. Cette opération est réalisée très simplement en laissant la cellule barboter quelques instants dans de l'argon liquide ; la fluidité de l'argon

¹La courbe expérimentale se trouve déjà dans les précédentes thèses soutenues au laboratoire[MÉASSON, 2005, HARDY, 2004]

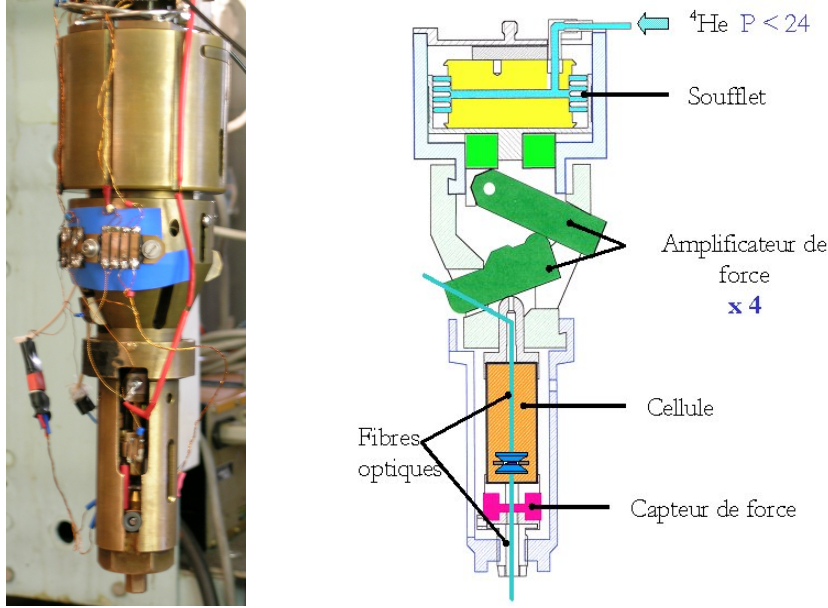


FIG. 2.8 : Dispositif d'amplification de la force installé sur le cryostat à ^4He à l'intérieur du calorimètre. Une photo de l'expérience à gauche est juxtaposée à la vue schématique (d'après [MARTINOD, 2000]) de droite qui détaille les principaux éléments.

permettant un bon remplissage de la chambre. Ensuite l'application d'une force de l'ordre de quelques milliers de Newton sur l'ensemble garantit une bonne fermeture de la cellule.

Cryogénie et application de pression à froid

Le cryostat utilisé pour nos mesures de chaleur spécifique est un cryostat classique à ^4He pompé. Une premier bain d'azote liquide constitue un premier bouclier. A l'intérieur de celui-ci est placé un bain d'hélium liquide dans lequel est placé un calorimètre. Le pompage du bain d'hélium peut faire descendre la température jusqu'à des valeurs de l'ordre de 1.3 K.

La particularité du dispositif provient du système d'application de force à froid qui est situé dans le calorimètre [SALCE ET AL., 2000, DEMUER ET AL., 2000]. De l'hélium gazeux injecté dans un soufflet permet de générer une force dépendant de la pression d'hélium. Cette force est amplifiée mécaniquement par des leviers puis transmise à la cellule de pression. La pression générée à l'intérieur de la cellule peut donc être contrôlée à froid. C'est à ce moment là que les grains de rubis dispersés dans la cellule peuvent nous révéler la valeur de la pression. Une fibre optique installée sur la cellule en entrée et en sortie permet d'exciter (via un laser) les grains de rubis et de recueillir leur luminescence. La figure 2.9 montre un spectre typique du signal obtenu pour deux différentes pressions. Le rubis est un système bien connu dont l'évolution des niveaux énergétiques sous pression est bien étalonné [PIERMARINI ET AL., 1975], la position de la raie de luminescence nous indique directement la valeur de la pression dans la chambre. La largeur du pic est même un indice de l'homogénéité de pression, et la figure 2.9 indique bien que les largeurs à 5.7 et 10.4 GPa sont tout à fait du même ordre de grandeur.

Mesure alternative

Il existe différents types de mesure de chaleur spécifique : la mesure par relaxation, la mesure adiabatique, mais dans notre cas, où l'échantillon se trouve dans une cellule de pression qui n'est pas totalement isolée de l'extérieur, il semble que la technique de mesure alternative soit la mieux adaptée.

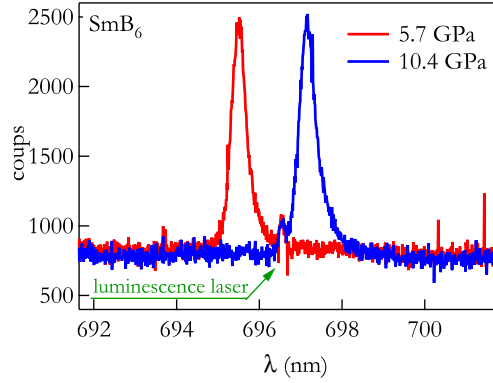


FIG. 2.9 : Spectre typique de luminescence du rubis pour deux pressions différentes 5.7 et 10.4 GPa. La flèche verte indique la présence d'un petit pic qui correspond à la luminescence du laser.

Il s'agit d'exciter alternativement l'échantillon, et de détecter de façon synchrone sa réponse à la même fréquence.

Concrètement, l'échantillon est excité par un laser. C'est aussi celui qui est utilisé pour exciter les grains de rubis pour la détermination de la pression, mais dans le cas de la mesure de chaleur spécifique, le signal du laser est préalablement haché par un "chopper" à une fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$.

La réponse de l'échantillon est détectée grâce à un thermocouple soudé sur l'échantillon. Il s'agit d'une soudure entre un fil d'or et un fil d'or-fer (à 0.07% d'impuretés magnétiques). Ce thermocouple a une bonne sensibilité dans les gammes de température étudiées, ainsi des petites variations de température vont induire des variations assez significatives de tension. La tension est alors mesurée par un détecteur synchrone à la même fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ en phase et en quadrature ; il est ensuite possible de représenter cette réponse avec un déphasage correspondant. Enfin, en admettant certaines approximations que nous allons détailler, la réponse en tension de l'échantillon permet d'estimer la chaleur spécifique.

2.2.3 Extraction de la chaleur spécifique

Cette situation expérimentale peut être décrite simplement [SULLIVAN et SEIDEL, 1968] par un modèle du premier ordre négligeant toute constante de temps entre l'échantillon, le chauffage et le thermomètre. C'est à dire que l'échantillon reçoit une puissance P_0 , il perd de la chaleur via un transfert thermique κ avec l'extérieur et il a une inertie thermique C (chaleur spécifique). Avec ces approximations, le bilan thermique s'écrit

$$P_0 - \kappa T_{ac} = C \frac{dT_{ac}}{dt} \quad (2.1)$$

Dans ce cas, les oscillations de température T_{ac} correspondantes s'écrivent

$$T_{ac} = \frac{P_0}{\kappa + i\omega C} \quad (2.2)$$

Même si la fuite thermique κ n'est pas connue, la phase mesurée par le détecteur synchrone doit donner la possibilité d'extraire la chaleur spécifique

$$C = \frac{P_0 \cdot S}{V \cdot \omega} \sin(\phi - \phi_0) \quad (2.3)$$

où V est le voltage du thermocouple, S son pouvoir thermoélectrique relatif et $(\phi - \phi_0)$ le déphasage du signal. En réalité, il est même possible d'obtenir l'allure de la chaleur spécifique uniquement avec

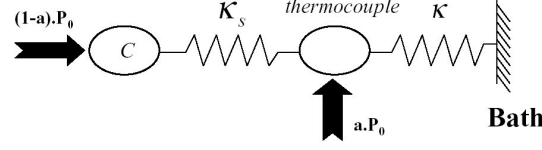


FIG. 2.10 : Vue Schématique du système thermique à l'intérieur de la cellule de pression. Le laser fournit une puissance aP_0 et $(1-a)P_0$, au thermocouple et à l'échantillon respectivement (d'après[MÉASSON, 2005]).

la dépendance de la phase grâce à l'expression

$$C = \frac{\kappa}{\omega} \tan(\phi - \phi_0) \quad (2.4)$$

Pour minimiser l'importance de la correction de phase, le choix de la fréquence de mesure utilisée est cruciale puisqu'elle contrôle les poids respectifs de la chaleur spécifique et de la fuite thermique dans le signal mesuré. De ce point de vue, et sans considérer les problèmes liés au bruit de la mesure dû à la chute du signal lorsque la fréquence augmente, la fréquence devrait être la plus haute possible.

Cependant, l'expérience du laboratoire a montré que ce modèle n'est plus valide à haute fréquence. Quand la fréquence de mesure devient trop grande, l'échantillon finit par se découpler du thermocouple. Puisque celui ci peut être directement excité par le laser à la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$, dans le cas extrême, le thermocouple ne mesure plus que sa propre température[MARCENAT et MÉASSON, 2005].

L'étape suivante dans la modélisation des processus thermiques, consiste donc à introduire une conductivité thermique finie entre l'échantillon et le thermocouple et de considérer qu'une fraction a de la puissance fournie par le laser est absorbée directement par le thermocouple. Dans cette situation (voir la représentation schématique de la figure 2.10), T_{ac} peut être réestimé[MÉASSON, 2005] :

$$T_{ac} = \frac{P_0 \cdot (1 - \frac{\kappa_{eff}}{\kappa_S})}{\kappa_{eff}} \frac{1 + i\omega a \frac{C}{\kappa_S}}{1 + i\omega \frac{C}{\kappa_{eff}}} \quad (2.5)$$

avec $\kappa_{eff} = \frac{\kappa \kappa_S}{\kappa + \kappa_S}$ représentant la conductivité totale parallèle de fuite. Trois différents cas limites peuvent alors être décrits :

- À basse fréquence, si $\omega C \ll \kappa_{eff}$ alors $T_{ac} = \frac{P_0 \cdot (1 - \frac{\kappa_{eff}}{\kappa_S})}{\kappa_{eff}}$. La valeur du modèle basique est retrouvée : la phase du signal est quasi nulle et l'inverse du module est petit.
- Pour le régime intermédiaire $\kappa_{eff} \ll \omega C \ll \kappa_S$, le modèle basique est aussi retrouvé $T_{ac} = \frac{P_0 \cdot (1 - \frac{\kappa_{eff}}{\kappa_S})}{\kappa_{eff} + i\omega C}$. Dans de bonnes conditions, si la fréquence devient assez grande par rapport à la fuite thermique, la phase atteint presque $-\frac{\pi}{2}$.
- Enfin, à haute fréquence, $\kappa_S \ll \omega C$, $T_{ac} = (1 - \frac{\kappa_{eff}}{\kappa_S}) \frac{aP_0}{\kappa_S}$. La phase retourne à zéro et le module décroît à nouveau. Physiquement, le thermocouple est découplé de l'échantillon.

Afin de voir plus clairement la dépendance en fréquence du système nous présentons ici une vision graphique simple de la situation[DERR ET AL., 2006b]. Considérons le nombre complexe $\frac{1}{T_{ac}}$. La phase mesurée par le détecteur synchrone est directement l'opposé de la phase mathématique de ce nombre complexe ; le signal $\frac{1}{V}$ est quant à lui directement lié au module de ce nombre complexe. La partie (a) de la figure 2.11 explique les différents régimes dépendant de la fréquence. Avec cette figure il est ensuite possible d'estimer l'allure de la phase et de l'inverse du module (voir partie (b) de la figure 2.11)

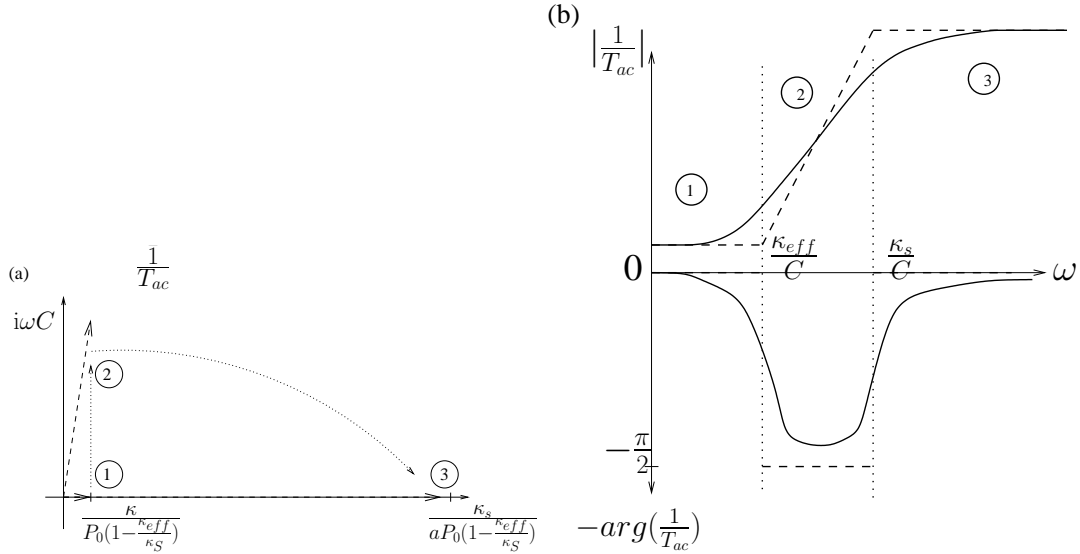


FIG. 2.11 : La partie (a) représente graphiquement l'inverse de T_{ac} en représentation complexe. Les phénomènes de fuite sont reportés sur l'axe réel alors que les effets capacitifs induisant une phase, sont sur l'axe imaginaire. Les trois cas limites sont (1) : Les effets capacitifs sont négligeables et la puissance P_0 est transmise au bain via la fuite thermique κ ; (2) : Les effets capacitifs deviennent dominants et la composante ωC est ajoutée ; (3) : L'échantillon est découplé du thermocouple. La puissance reçue est seulement la fraction aP_0 et la fuite thermique est κ_S , vers l'échantillon. Partie (b) : L'allure générale de la phase et du module de $\frac{1}{T_{ac}}$ est déduite de l'évolution des paramètres estimés dans la partie (a). La ligne verticale pointillée montre les fréquences de coupure $\frac{\kappa_{eff}}{C}$ et $\frac{\kappa_S}{C}$ qui indiquent les changements de régime correspondant à (1), (2) et (3).

De plus, en considérant le changement de variable $\omega \leftrightarrow \omega C$, l'allure de la dépendance en ω de l'argument et du module de $\frac{1}{T_{ac}}$ (figure 2.11b) peut être étendue à la dépendance en ωC . Ainsi, en considérant un saut dans la chaleur spécifique C pour une transition magnétique (forte augmentation suivie d'une chute très rapide), la phase va varier différemment selon que le système est considéré à haute ou basse fréquence. Aux alentours de $\omega = \frac{\kappa_{eff}}{C}$ le signal dans la phase sera un pic négatif mais aux alentours de $\omega = \frac{\kappa_S}{C}$, le signal dans la phase pourra être un pic positif.

La prédiction de ce modèle a été vérifiée expérimentalement puisque ces effets de dépendance ont été clairement identifiés sur les composés TmS et TmSe dont les résultats seront présentés en détail dans le prochain chapitre. Montrons ici uniquement quelques courbes de la phase, mesurée à haute et basse fréquence (figure 2.12a) montrant deux régimes différents. Remarquons aussi le cas limite de TmSe qui possède une anomalie de chaleur spécifique si grande qu'il peut sauter d'un régime à l'autre pour une fréquence intermédiaire (figure 2.12b). Cette courbe est bien cohérente avec le précédent modèle puisqu'elle a été retrouvée numériquement avec des valeurs de paramètres raisonnables[MÉASSON, 2005].

Ainsi est-il possible de mesurer jusqu'à la deuxième fréquence de coupure, tout en corrigeant le signal avec la phase (à basse fréquence l'information essentielle étant contenue dans celle-ci). Cependant, la réalité est un peu plus délicate ; il se pose le problème de déterminer la phase de référence ϕ_0 et il faut avouer que la véritable situation expérimentale est peut être encore plus compliquée que le modèle décrit ici. C'est pourquoi pour s'affranchir le plus possible de cette correction de phase, la fréquence idéale est située entre les deux fréquences de coupure où la correction de phase devient négligeable et où la chaleur spécifique peut de nouveau être estimée avec la formule simple :

$$C = \frac{P_0 \cdot S}{V \cdot \omega} \quad (2.6)$$

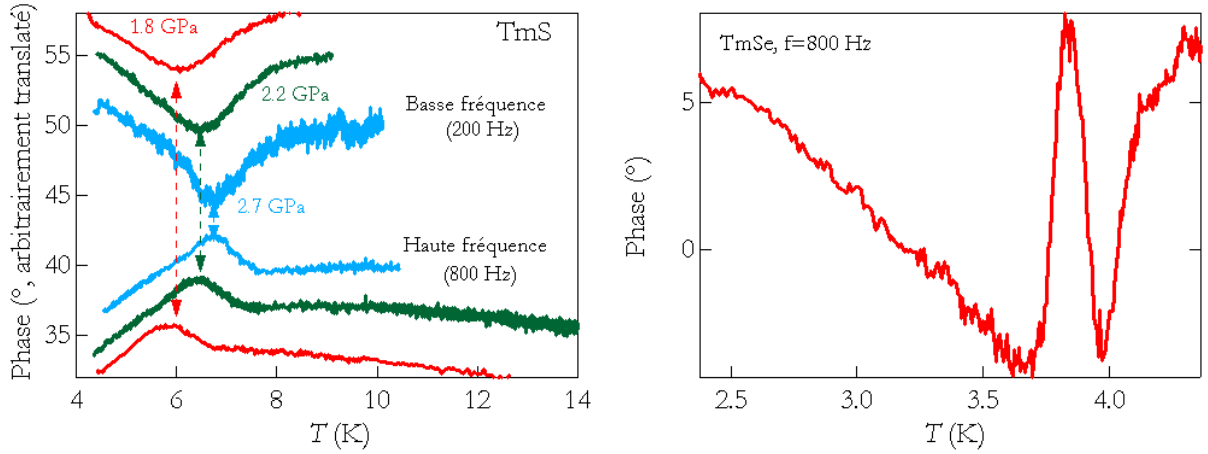


FIG. 2.12 : Exemples de courbes expérimentales montrant que le comportement de la phase est drastiquement dépendant du domaine de fréquence utilisé. À gauche, l'inversion du signe du pic selon la fréquence pour le composé magnétique TmS pour différentes pressions montrant la reproductibilité du phénomène. À droite, le cas particulier de la fréquence intermédiaire dans le cas de $TmSe$, où le fort saut en chaleur spécifique permet le passage du domaine 1 jusqu'au domaine 3 dans la courbe 2.11b

Quoi qu'il en soit, l'aspect principal de l'appareillage utilisé est la possibilité de changer la pression à froid et d'utiliser un milieu transmetteur très hydrostatique. Le choix a été fait de minimiser le nombre de contacts électriques, et donc d'utiliser un laser comme chauffage. L'avantage de la technique est de donner la variation en pression de la température d'ordre d'un système avec une bonne précision (une résolution en pression inférieure au kbar) et même s'il est difficile à ce stade d'extraire la chaleur spécifique en unité absolue, il s'avère que cette technique est excellente pour déterminer précisément les diagrammes de phase. Nous l'avons alors utilisée pour chercher l'apparition du magnétisme sous pression dans le composé SmB_6 .

2.2.4 Résultats

Nous allons illustrer les problèmes expérimentaux liés au choix de la fréquence de mesure. La qualité du contact au niveau de la soudure entre l'échantillon et le thermocouple ainsi que la taille de l'échantillon sont deux paramètres importants qui peuvent faire varier de façon importante les fréquences de coupure, selon la qualité du montage. Pour la recherche du magnétisme dans SmB_6 , les mesures ont été réalisées sur un monocristal issu d'une croissance standard par flux. Deux séries de mesures ont été effectuées ; les résultats sont présentés ici.

Première cellule

Cette cellule fut le premier montage expérimental de la thèse, et par naïveté, le travail a essentiellement été réalisé à haute fréquence ($f = 2730$ Hz), espérant extraire la chaleur spécifique le mieux possible. En réalité, cette fréquence de travail était bien au delà de la deuxième fréquence de coupure puisque même à haute fréquence, le signal est quasi nul sur le module (figure 2.13 à droite).

Cependant, cette première série de mesure montre un signal net se développant sur la phase (Voir figure 2.14) attestant pour la première fois qu'une transition de phase à longue portée se développe sous pression dans le composé SmB_6 .

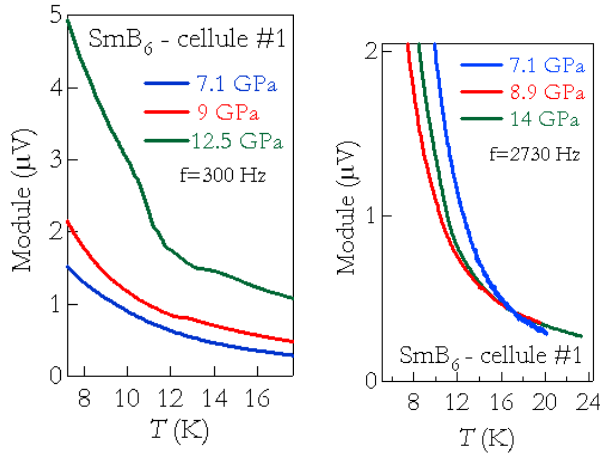


FIG. 2.13 : Signal brut (en module) des mesures obtenues sur la première cellule chargée avec un échantillon de SmB_6 . À gauche, se trouvent les courbes représentant les mesures à basse fréquence et à droite les mesures à haute fréquence

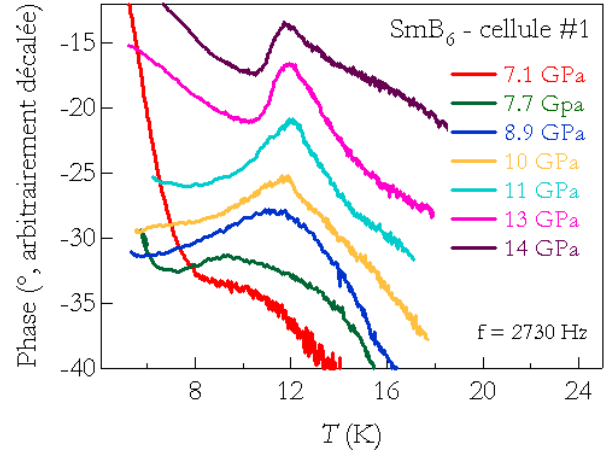


FIG. 2.14 : Évolution de la phase sous pression de 7.1 à 14 GPa : le développement d'une anomalie est l'évidence de l'apparition d'un ordre à longue distance dans le composé SmB_6 .

En réalité dans cette situation où le pic de la phase est positif, d'après le modèle décrit dans la section précédente, la fréquence de travail se trouve déjà au delà de la deuxième fréquence de coupure et il est difficile d'extraire une allure correcte de la chaleur spécifique. Il faut se placer à beaucoup plus basse fréquence. Quelques mesures ont tout de même été réalisées à très basse fréquence. La figure 2.15 montre la différence de comportement de la phase entre le régime basse fréquence et le régime haute fréquence ; et même si le module mesuré à basse fréquence ne semble pas contenir beaucoup d'informations sur la transition de phase (voir figure 2.13 à gauche), en utilisant la formule 2.3, il est possible d'extraire l'allure de la chaleur spécifique. Il faut pour cela évaluer ϕ_0 au préalable. Il est en général considéré que cette phase de référence est atteinte pour les basses fréquences et les basses températures. Les données calculées sont alors représentées figure 2.16 : Une anomalie se développe clairement dans la chaleur spécifique aux alentours de 8 GPa indiquant l'apparition d'une phase ordonnée à haute pression.

Deuxième cellule

Le montage de la deuxième cellule semble être beaucoup plus soigné puisqu'il a été possible de mesurer jusqu'à très haute fréquence (4500 Hz) sans atteindre la deuxième fréquence de coupure, c'est à dire sans inverser le signal dans la phase. Nous avons alors décidé dans un premier temps de travailler à la plus haute fréquence possible (4500 Hz) pour maximiser le signal ωC par rapport à la fuite κ . La figure 2.17 montre les résultats bruts du détecteur synchrone en tension et la figure 2.18 montre l'évolution de la phase mesurée par cet appareil. Il est à noter que contrairement aux mesures précédentes, un signal clair et important se développe sur le module lui même pour des pressions de l'ordre de 10 GPa. La phase quant à elle apporte un important témoignage supplémentaire : Il semble que deux évolutions différentes peuvent être suivies dans les courbes en température. Elles sont indiquées par les deux flèches dans la figure 2.18 ; la plus haute en température correspond bien à la transition magnétique observable sur le module, mais le phénomène à plus basse température n'apparaît pas de façon visible sur le module.

Cependant, dans la gamme de fréquence où nous nous trouvons, puisque nous sommes toujours dans le régime basse fréquence, rien ne nous empêche de regarder à basse fréquence comme pour la première cellule et d'utiliser la formule 2.3 ou 2.4 pour corriger l'influence de la fuite thermique non négligeable.

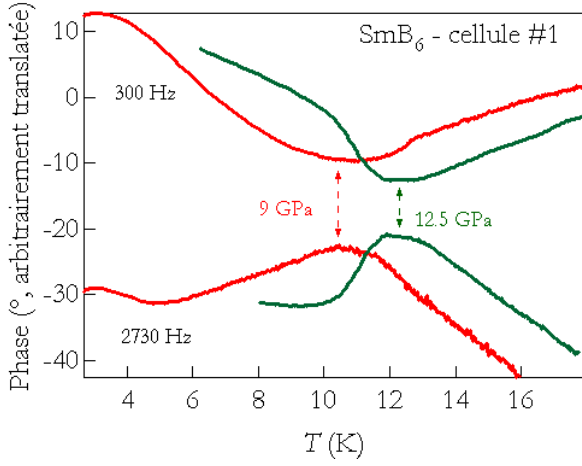


FIG. 2.15 : Comparaison du comportement de la phase à haute et basse fréquence

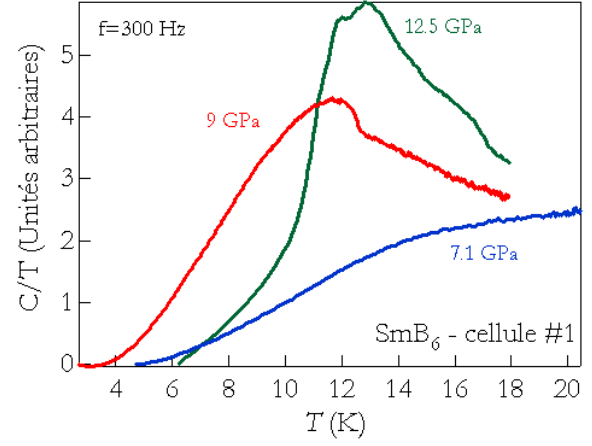


FIG. 2.16 : Évolution de la chaleur spécifique calculée sous pression de 7.1 à 12.5 GPa : le développement d'une anomalie de chaleur spécifique se développe nettement au delà de 8 GPa.

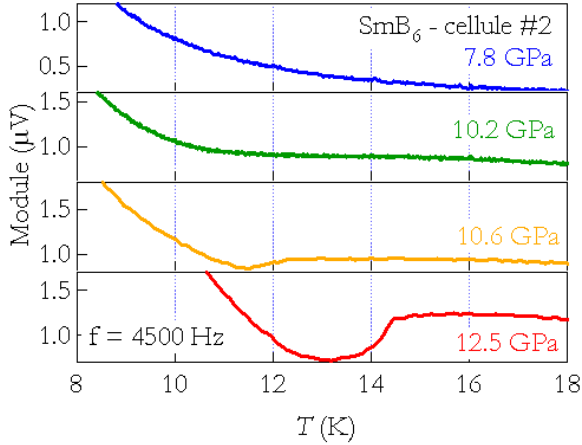


FIG. 2.17 : Signal brut enregistré par le détecteur synchrone pour le module et pour certaines pressions (7.8, 10.2, 10.6 et 12.5 GPa); les données ont simplement été renormalisées à haute température puis tracées séparément pour une meilleure visibilité de l'évolution de l'anomalie, tout en conservant l'échelle.

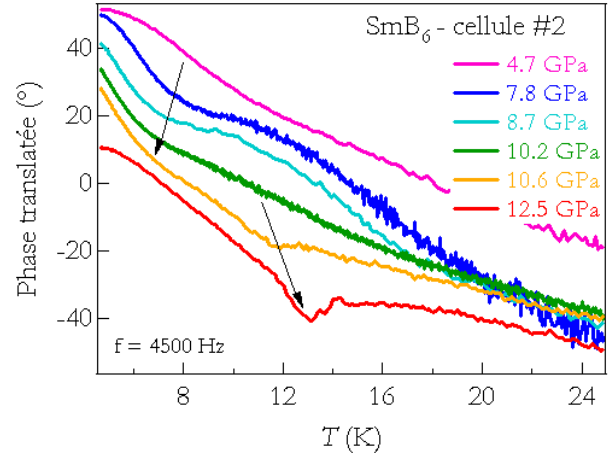


FIG. 2.18 : Évolution de la phase mesurée par le détecteur synchrone sous pression, de 4.7 à 12.5 GPa. Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.

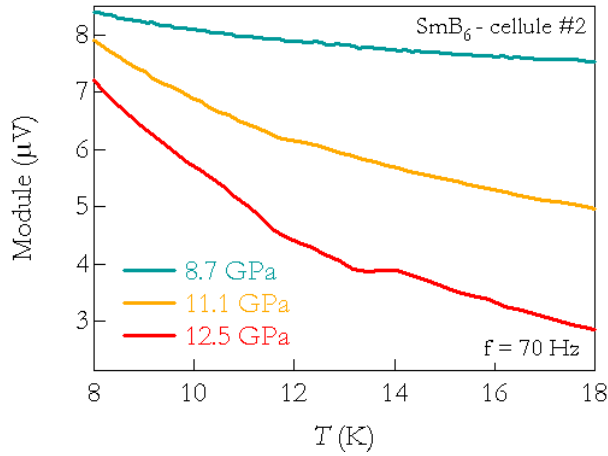


FIG. 2.19 : Signal brut enregistré par le détecteur synchrone pour le module et pour certaines pressions (8.7, 11.1 et 12.5 GPa); les données ont simplement été renormalisées à haute température puis translatées pour une meilleure visibilité de l'évolution de l'anomalie.

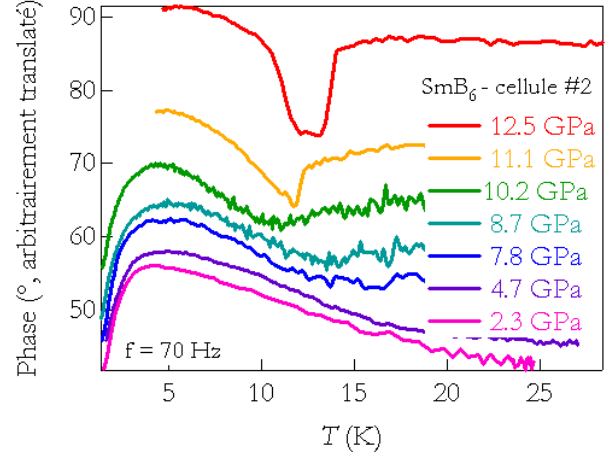


FIG. 2.20 : Évolution de la phase mesurée par le détecteur synchrone sous pression, de 2.3 à 12.5 GPa. Les courbes ont été translatées pour une meilleure visibilité.

Regardons déjà les données brutes à basse fréquence (figure 2.19 et figure 2.20). Conformément à la prédiction du modèle simplifié que nous avons présenté, à basse fréquence, l'information est essentiellement contenue dans la phase. Elle présente une grosse anomalie alors que le module lui ne présente quasiment aucune anomalie, même à haute pression. Il est intéressant de noter qu'à haute pression, la situation était opposée, une grosse anomalie se creusait dans le module, alors que le changement sur la phase était beaucoup plus subtil.

Pour en savoir plus, il faut enfin extraire la chaleur spécifique. Nous allons comparer les différentes techniques utilisables d'après nos données pour obtenir des allures crédibles et fiable de la chaleur spécifique. L'idée est de travailler à basse et à haute fréquence, de regarder pour chaque fréquence où se trouve l'information en comparant les résultats obtenus avec la formule du sinus(2.3), la formule de la tangente (2.4), ou la formule du module (2.6) qui se trouvent page 46. Ces analyses ont été réalisées à pression fixe (12.5 GPa) sur une anomalie déjà bien développée. Les résultats sont représentés sur la figure 2.21.

Là encore, ces résultats vont dans le bon sens par rapport au modèle simple. En effet, à haute fréquence (figure 2.21a), l'inverse du module rend parfaitement compte de l'intégralité du signal (anomalie tout à fait équivalente à l'anomalie dérivée avec le sinus). En revanche l'estimation à partir de la phase pose des problèmes car le signal que la phase contient est beaucoup moins important. À basse fréquence (figure 2.21b), cette fois, c'est uniquement l'estimation à partir de la phase qui est correcte, et l'estimation à partir du module qui ne contient pas assez d'information. Les figures 2.21c et 2.21d, comparent les valeurs "correctes" de la chaleur spécifique obtenues à haute et basse fréquence.

Conclusion sur la technique

Les comparaisons en fréquence indiquent des résultats tout à fait similaires obtenus à haute et basse fréquence. D'une part cela confirme que dans une certaine mesure (lorsque la deuxième fréquence de coupure est assez haute) le modèle du premier ordre est valide. D'autre part, dans ces conditions, il est possible de travailler à haute fréquence pour minimiser la fuite thermique par rapport à la chaleur

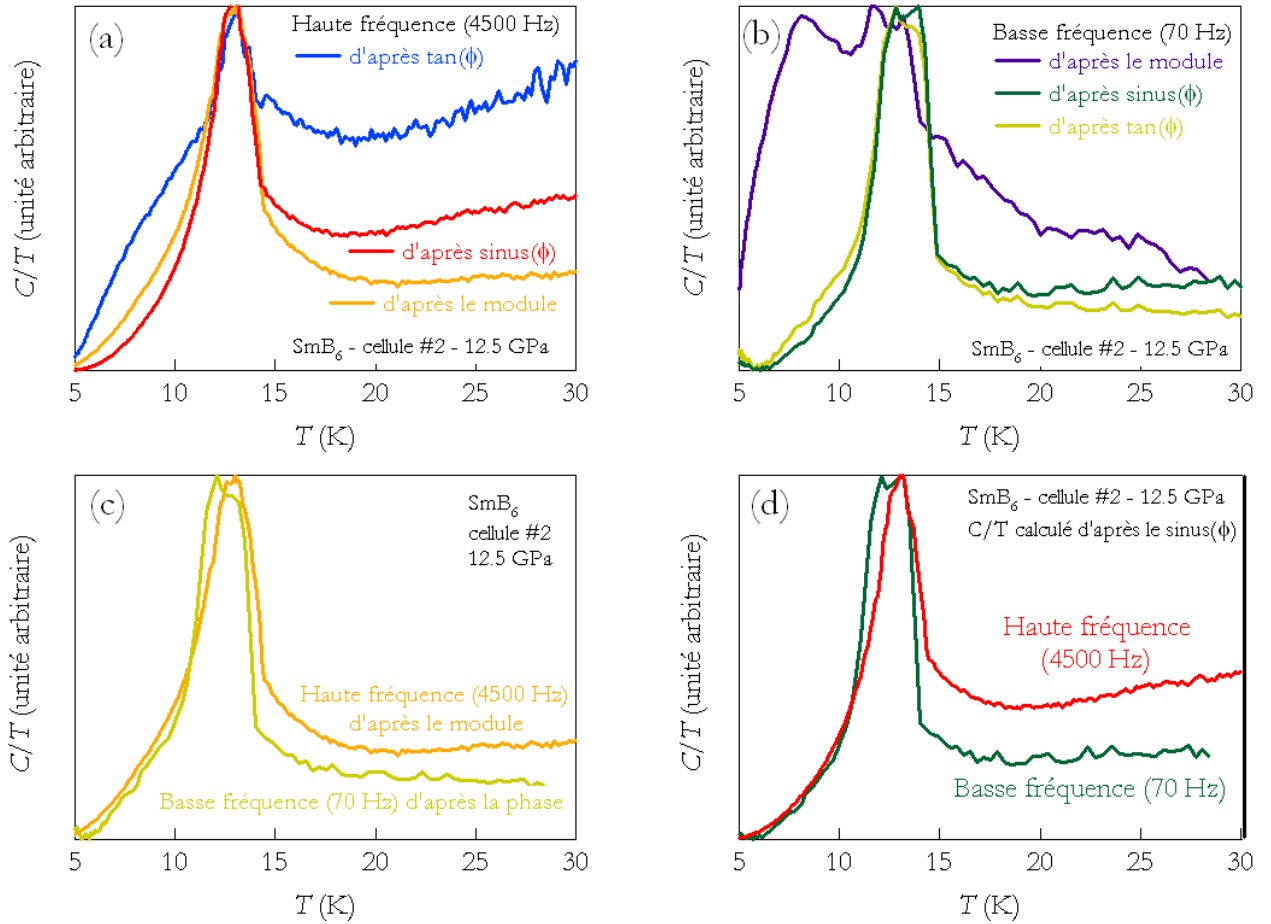


FIG. 2.21 : Comparaison des différentes techniques pour extraire la chaleur spécifique. Les trois techniques de base consistant à prendre simplement l'inverse du module, de corriger avec le $\sin \phi$, ou encore de n'utiliser que la $\tan \phi$ sont représentées d'abord à haute fréquence (a), et à basse fréquence (b). Ensuite, les allures de la chaleur spécifique sont comparées à haute et basse fréquence (c et d).

spécifique et il est donc possible d'extraire la chaleur spécifique en s'affranchissant à la fois de la fuite thermique, et de l'incertitude sur la phase de référence. La deuxième conclusion expérimentale concerne l'importance de la qualité de la soudure entre l'échantillon et le thermocouple qui détermine la deuxième fréquence de coupure, et la plage de travail possible.

Conclusion sur l'expérience

Les anomalies sont donc extraites à l'aide de la formule 2.6 pour toutes les pressions, et une sélection d'entre elles sont représentées sur la figure 2.22 avec une très bonne fiabilité. Les résultats confirment tout ce qui avait été aperçu à travers les différentes données brutes. Une large anomalie se développe lentement à partir de 7 ou 8 GPa puis devient beaucoup plus claire et plus piquée à partir de 10 GPa. Nous retrouvons les deux régimes qui avaient été pointés par des flèches sur la figure 2.18 : un développement large autour de 8 à 10 K avant 10 GPa et une anomalie fine apparaissant autour de 12 K pour des pressions supérieures à 10 GPa.

Puisque la transition semble être du premier ordre, l'élargissement de l'anomalie pourrait être dû à des effets d'inhomogénéité de pression. En effet, puisque la pente de T_N en fonction de p est importante, une petite déviation de pression pourrait entraîner de forte variation de la température d'ordre dans le balayage en température. Cependant, pour expliquer les élargissements obtenus, il

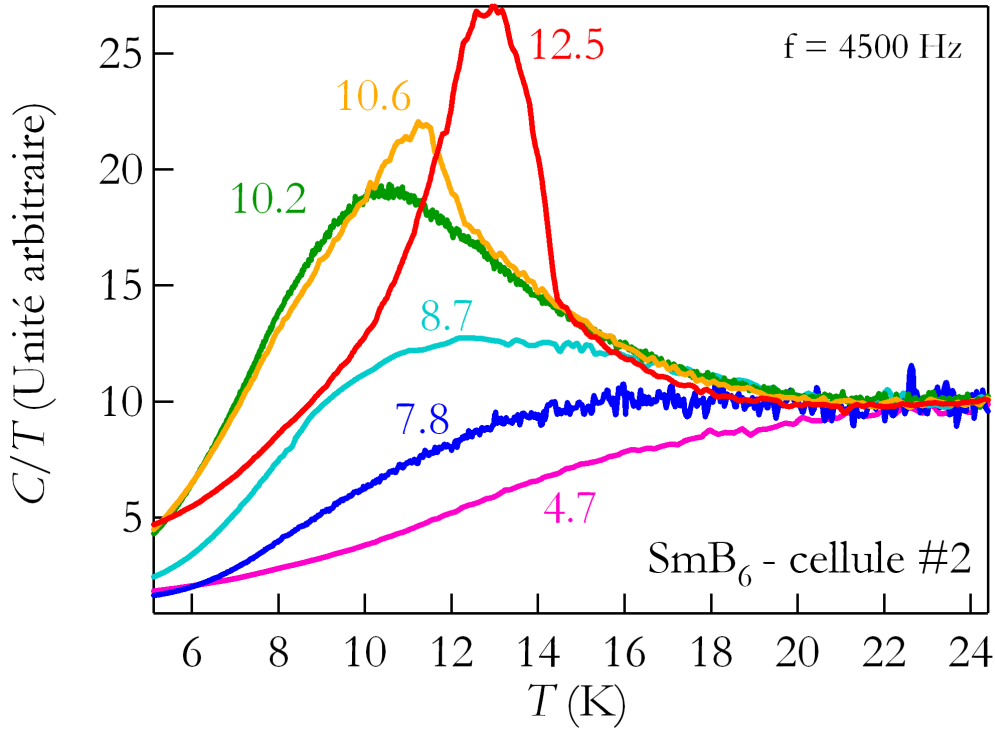


FIG. 2.22 : Développement de l'anomalie de chaleur spécifique de SmB_6 sous pression, de 4.7 à 12.5 GPa. Les données ont été renormalisées à haute température.

faudrait considérer des gradients de pression de l'ordre de 1 GPa alors que les déviations typiques sont plutôt inférieures à 0.1 GPa [THOMASSON, 2004]. C'est pourquoi nous sommes convaincus que cet élargissement a une signification physique intrinsèque. Les deux explications possibles sont soit un ordre à courte distance, soit un mélange de phase lié à la transition du premier ordre ; cette dernière hypothèse est bien cohérente avec les mesures de NFS indiquant un mélange de phase entre 5 et 10 GPa.

À partir de ces mesures il est possible de déduire un diagramme de phase température-pression ; dans la prochaine section, nous allons le tracer et le commenter brièvement en lien avec les expériences de NFS.

2.3 Discussion du diagramme de phase

2.3.1 Tracé du diagramme

Pour déterminer la température d'ordre, nous avons choisi par simplicité de prendre en général, la position du maximum de l'anomalie de chaleur spécifique. Pour la première cellule, où les mesures avaient été faites à trop haute fréquence, la température d'ordre a été déterminée grâce à l'anomalie dans la phase. Une approche plus rigoureuse imposerait de choisir le point d'inflexion dans le saut, mais nous avons constaté que la différence n'est pas très importante et surtout, lorsque l'anomalie magnétique est en train d'apparaître, il n'est pas possible de définir d'autre critère avec autant de fiabilité. Concernant les valeurs déduites par NFS, il faut se réserver une petite barre d'erreur de l'ordre du K, puisque les spectres n'ont été mesurés que pour quelques valeurs fixes de la température.

Nous avons fait apparaître deux autres grandeurs au dessus du diagramme de phase qui nous semblent importantes : la fraction magnétique déterminée par NFS (il s'agit des résultats du fit qui choisit un certains nombre de sites magnétiques) et la largeur à mi hauteur de l'anomalie de chaleur spécifique pour la deuxième cellule ou nous étions dans de bonnes conditions de mesure et où la forme de l'anomalie est vraiment significative. Toutes ces informations sont compilées figure 2.23

2.3.2 Discussion

La première observation est la cohérence des trois mesures montrant l'établissement d'un ordre à haute pression. À partir de 8 GPa, la température d'ordre s'installe de façon quasi constante aux alentours de 10 à 12 K. La chaleur spécifique nous confirme qu'il s'agit là d'une phase ordonnée à longue distance et les mesures NFS nous prouvent que l'ordre est magnétique.

La deuxième observation importante est que le magnétisme s'établit en passant par un régime intermédiaire. En effet, à la fois la fraction magnétique mais surtout la chaleur spécifique montre qu'il y a un changement brutal de régime aux alentours de 10 GPa. Pour $P > 10$ GPa, l'ordre magnétique semble être bien établi à longue distance avec 100% de fraction magnétique et une anomalie de chaleur spécifique très pointue. En revanche, pour $8 < P < 10$ GPa, un ordre magnétique est certes établi, mais l'anomalie de chaleur spécifique est beaucoup plus large, et le pourcentage magnétique n'est pas tout de suite égal à 100%. Une interprétation possible est de considérer que la transition magnétique est du premier ordre (vu la pente du diagramme de phase). Ainsi au niveau de la transition, peut-il apparaître un mélange de phase entre la phase magnétique à haute pression et la phase non magnétique à basse pression. Ce mélange peut expliquer à la fois la fraction partielle de sites magnétiques ainsi qu'un élargissement de l'anomalie de chaleur spécifique.

Évidemment, il faut relier l'apparition de ce magnétisme à la transition isolant métal qui se produit aussi sous pression dans la même gamme de pression. En effet, l'évolution sous pression de la configuration du Samarium (et en particulier la délocalisation du sixième électron f) est à la fois responsable des propriétés de conduction et de magnétisme. Le chapitre 4 est intégralement consacré aux mesures de transport et le lien entre transport et magnétisme sera discuté à ce moment là.

Critère d'apparition du magnétisme

Pour l'instant concentrons nous sur l'aspect purement magnétique. Le point surprenant est que la valence du Samarium n'est toujours pas trois aux alentours de 10 GPa lorsque l'ordre magnétique est bien établi. En effet, des mesures de valence ont montré que le Samarium n'atteignait l'état trivalent que pour des pressions de l'ordre de 20 GPa. C'est à dire que le Samarium peut s'ordonner magnétiquement alors qu'il est toujours dans un état de valence intermédiaire.

Avant de développer de plus amples discussions sur ce phénomène, nous allons comparer SmB_6 à d'autres systèmes à valence intermédiaire qui sont très similaires : le composé SmS , et le système à base de thulium TmSe/TmS . Ceci constitue l'objet du prochain chapitre.

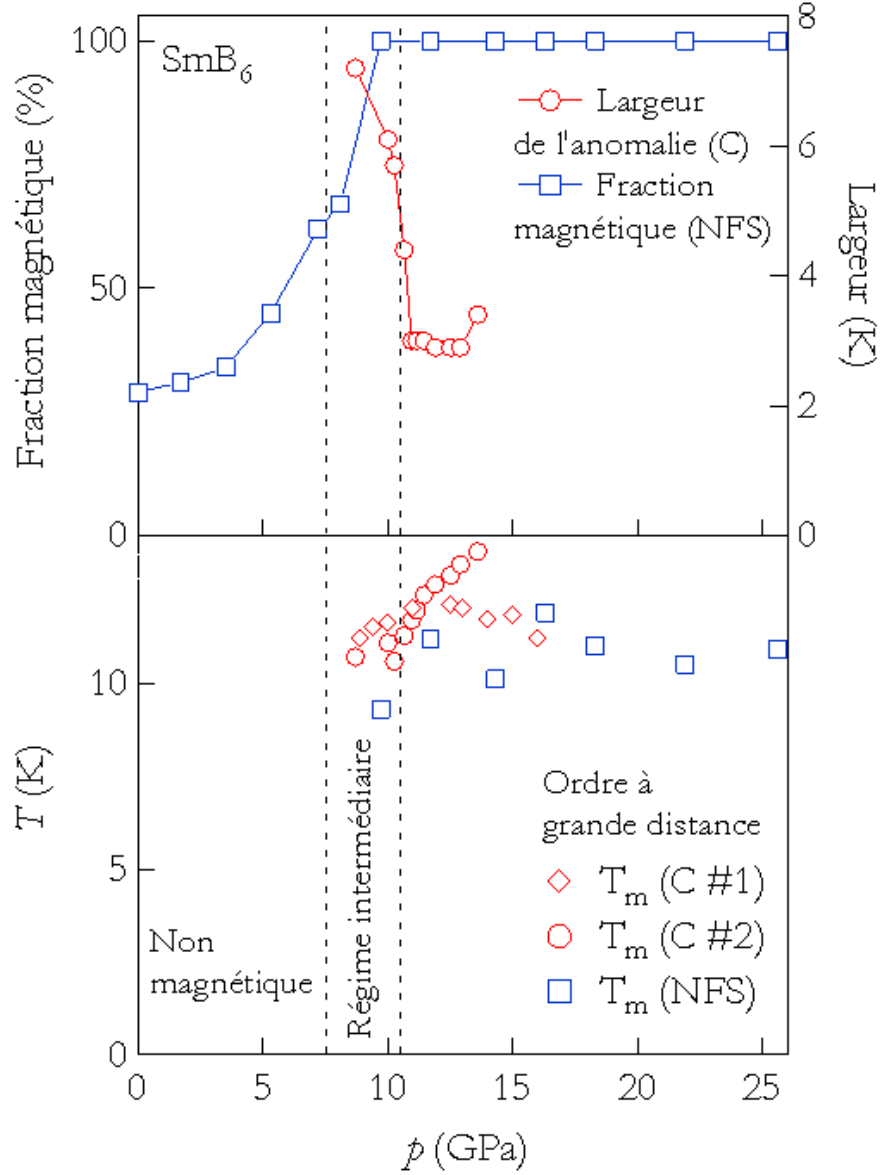


FIG. 2.23 : Diagramme de phase de SmB_6 . Les températures d'ordre proviennent à la fois des mesures de chaleur spécifique (C) et des mesures de Nuclear Forward Scattering (NFS). Au dessus du diagramme de phase a été reportée l'évolution du pourcentage de phase magnétique mesuré par NFS, ainsi que la largeur à demi hauteur de l'anomalie de chaleur spécifique.

Chapitre 3

Observation du magnétisme d'autres systèmes à valence intermédiaire

Sommaire

3.1	SmS	57
3.1.1	Présentation	57
3.1.2	Découverte récente du magnétisme	58
3.1.3	Mesure de chaleur spécifique	59
3.2	La famille des composés à base de Thulium.	61
3.2.1	La physique particulière du Thulium	61
3.2.2	TmSe	63
3.2.3	TmS	67
3.3	Conclusion générale sur la technique expérimentale de microcalorimétrie	70
3.3.1	Le saut de chaleur spécifique	70
3.3.2	Le montage de la cellule	71
3.3.3	À propos de la phase ϕ_0	72
3.3.4	Efficacité du système	72

Nous avons vu en introduction que les propriétés de SmB_6 à pression nulle sont très similaires à celles de la phase dorée de SmS à basse pression ($1 < p < 2$ GPa), et que ce système à base de Samarium est lui même très comparable à une autre famille de composés à valence mixte à base de Thulium ($\text{TmTe}/\text{TmSe}/\text{TmS}$). Pour tous ces composés, des données étaient déjà largement disponibles, mais notre idée était de mesurer leur chaleur spécifique sous pression afin de comparer leur magnétisme à celui du composé SmB_6 .

3.1 SmS

3.1.1 Présentation

Le composé SmS est en fait une bonne référence pour comprendre l'évolution de la valence du Samarium sous pression. En effet, contrairement au composé SmB_6 , le Samarium est totalement divalent à pression ambiante. Ainsi, sous pression, la valence du Samarium évolue sur une gamme complète allant de deux à trois. C'est pourquoi le diagramme de phase de SmS est encore plus riche.

À basse pression, le Samarium est divalent, et le composé est isolant avec un fort gap ; sa couleur est noire, et ce régime constitue la "phase noire". Mais sous pression, se produit la célèbre transition de valence vers l'état de valence intermédiaire. Pour comprendre cette transition, considérons un instant

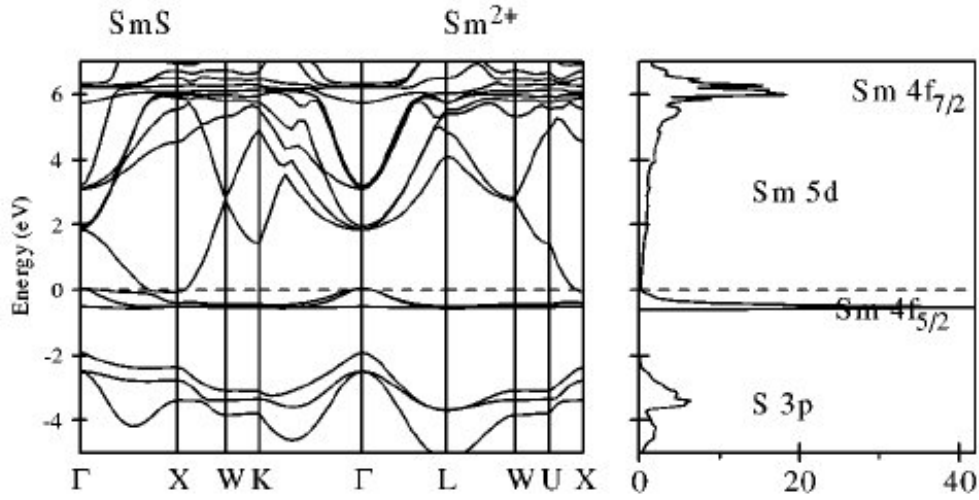


FIG. 3.1 : *Calcul de bande pour la configuration divalente du Samarium dans SmS à pression nulle, d'après [ANTONOV ET AL., 2002a]*

le diagramme de bande calculé par Antonov et al. [ANTONOV ET AL., 2002a], qui est reproduit dans la figure 3.1. Les bandes 5d se trouvent nettement au dessus de la bande 4f. Le niveau de Fermi se trouve entre les deux, et le composé est donc semiconducteur à pression nulle. Lorsque la pression augmente, la bande 5d s'élargit, et le niveau de Fermi monte relativement. À un certain moment, les bandes 5d vont arriver à proximité du niveau f. C'est à ce moment que va commencer le phénomène de valence intermédiaire : les bandes 5d peuvent commencer à se peupler, laissant donc un atome de Samarium trivalent lorsqu'un électron f saute dans la bande de conduction. Mais l'ion Sm^{3+} est plus petit que l'ion Sm^{2+} , c'est pourquoi l'effet est ainsi perçu comme une nouvelle augmentation de pression, qui en tout cas élargit encore le recouvrement des bandes d et f et favorise encore plus l'éjection des électrons f dans la bande de conduction. C'est pourquoi il y a effet de type "boule de neige" et la transition de valence est du premier ordre. Cependant, la valence ne devient pas directement trois puisqu'il y a tout de même des effets compensatoires en terme d'énergie élastique. Concrètement, la valence se stabilise aux alentours de 2.6.

Nous nous trouvons alors dans un état de valence intermédiaire tout à fait similaire au composé SmB_6 à pression nulle. Il ne s'agit plus d'un isolant classique, mais d'un semiconducteur à très petit gap. Cette phase s'appelle "phase dorée". Ce nom vient du fait que le changement à la transition de valence produit un changement de couleur significatif ; d'un aspect très noir, la surface devient dorée (voir les photos sur la figure 3.2)

En augmentant encore la pression, le gap se ferme (voir figure 3.3) et au moment même où le système devient métallique, un ordre magnétique à longue distance s'établit. La figure 3.2 montre le diagramme de phase du composé SmS ; Les trois phases sont représentées : à basse pression, la phase noire, puis la phase dorée qui est toujours semi conductrice mais avec un petit gap qui va progressivement se fermer aux alentours de 2 GPa ; nous allons détailler dans la suite comment l'ordre magnétique a été récemment découvert pour des pressions, $p > 2$ GPa.

3.1.2 Découverte récente du magnétisme

Il s'agit en fait d'une étude précédant celle du composé SmB_6 et qui a même contribué à motiver celle ci. Alessandro Barla et al. avaient déjà utilisé la technique de NFS pour découvrir l'ordre magnétique

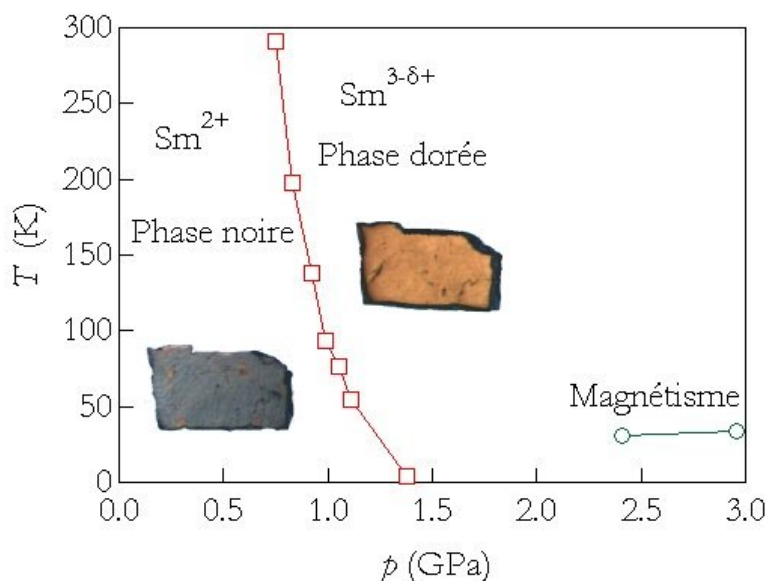


FIG. 3.2 : Vue schématique des différentes phases du composé SmS sous pression. Les références des travaux ayant permis ce tracé sont données dans la référence [DEEN ET AL., 2005]. À l'intérieur du diagramme est représenté le changement de couleur lorsque SmS passe de la phase noire à la phase dorée.

dans le composé SmS .

La figure 3.4 représente les spectres NFS obtenus pour SmS . Des battements quantiques apparaissent sous pression. Au delà de 2 GPa, le magnétisme est bien établi. La température d'ordre est assez haute puisque pour les hautes pressions, lorsque l'ordre magnétique est induit, les battements quantiques persistent jusqu'à des températures supérieures à 25 K [BARLA ET AL., 2005].

De façon similaire à notre étude de SmB_6 , nous avons étudié le magnétisme de SmS à la fois par une approche microscopique (NFS) et une approche macroscopique (chaleur spécifique)

3.1.3 Mesure de chaleur spécifique

Les premières mesures de chaleur spécifique avaient déjà été entreprises par Yoshinori Haga. Le dispositif expérimental est exactement le même que pour les mesures effectuées sur SmB_6 .

A haute pression, le caractère longue distance de l'ordre magnétique est confirmé [HAGA ET AL., 2004]. La figure 3.5 montre l'anomalie magnétique pour des pressions allant de 3 à 8 GPa. À très haute pression, l'anomalie diminue pour ne former au final qu'une vague bosse. La technique expérimentale est certainement coupable de cet effet à trop haute pression. Nous discuterons plus tard les problèmes expérimentaux, en comparant les résultats obtenus sur les différents composés étudiés par cette technique.

Revenons aux résultats. Une deuxième série d'expérience a été réalisée pour sonder plus précisément la zone de transition aux alentours de 2 GPa. Les résultats de la mesure sont représentés sur la figure 3.6. Une anomalie de chaleur spécifique est déjà présente à très basse pression, avant 2 GPa, mais cette anomalie est très large et devient beaucoup plus fine, juste à 2 GPa. Cette idée est quantifiée par la finesse γ de la transition qui est représentée en insert. Ceci est complètement corrélé aux mesures de NFS qui montrent que la fraction magnétique est totalement 100% après 2 GPa uniquement.

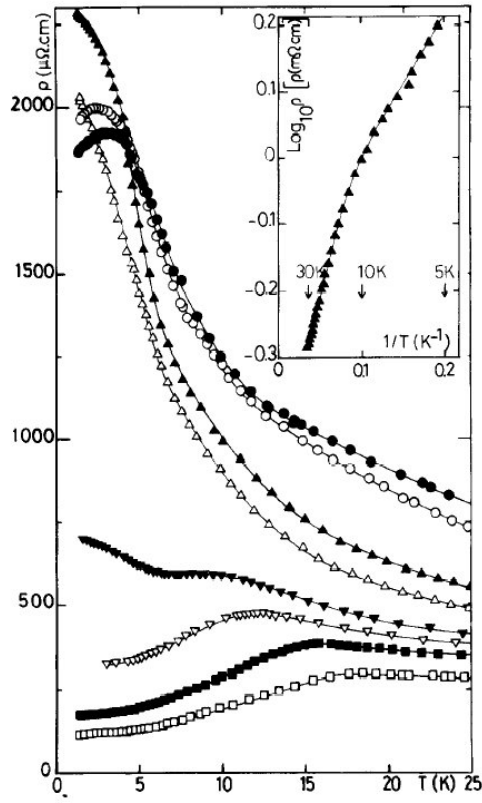


FIG. 3.3 : Résistivité sous pression pour le composé SmS d'après [LAPIERRE ET AL., 1981]. Les courbes sont de plus en plus métalliques au fur et à mesure que la pression passe de 0.8, 1, 1.4, 2, 2.1, 2.3 à 2.75 GPa (de haut en bas).

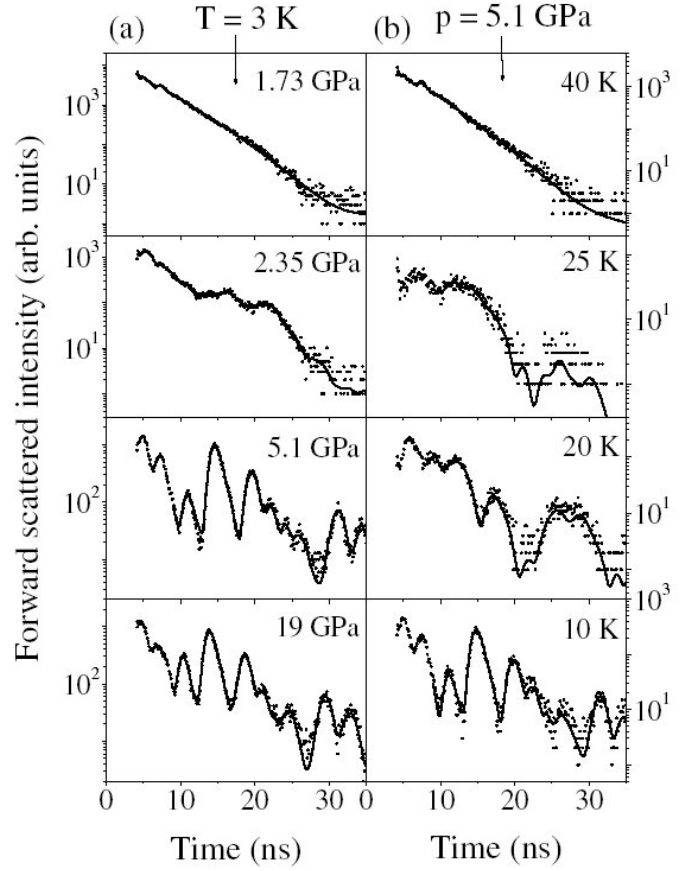


FIG. 3.4 : spectre NFS du ^{149}Sm : (a) à $T = 3\text{ K}$, pour quelques pressions, et (b) à $p = 5.1\text{ GPa}$ et différentes températures. Les points sont expérimentaux alors que les lignes représentent le fit; d'après [BARLA ET AL., 2004]

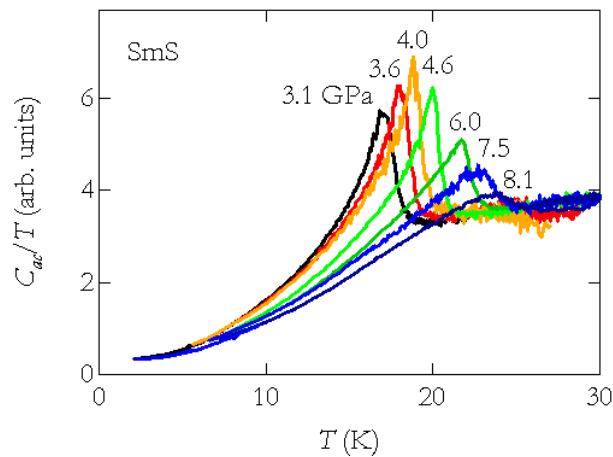


FIG. 3.5 : Anomalies de chaleurs spécifique liées à l'ordre magnétique s'établissant dans SmS à haute pression (3 à 8 GPa).

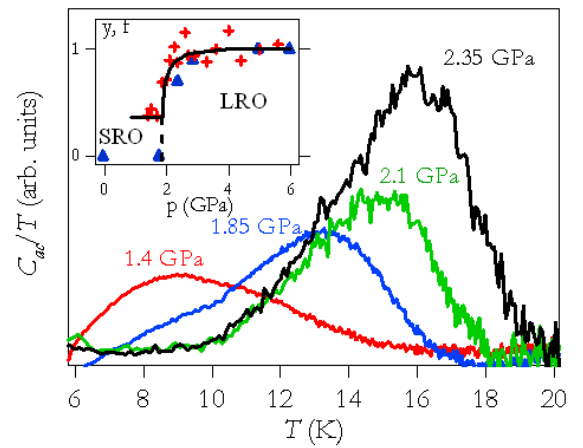


FIG. 3.6 : Zoom sur le développement de l'anomalie de chaleur spécifique aux alentours de 2 GPa. En insert, est représentée l'évolution de la finesse de la transition (croix) ainsi que le pourcentage de phase magnétique mesuré par NFS (triangles)

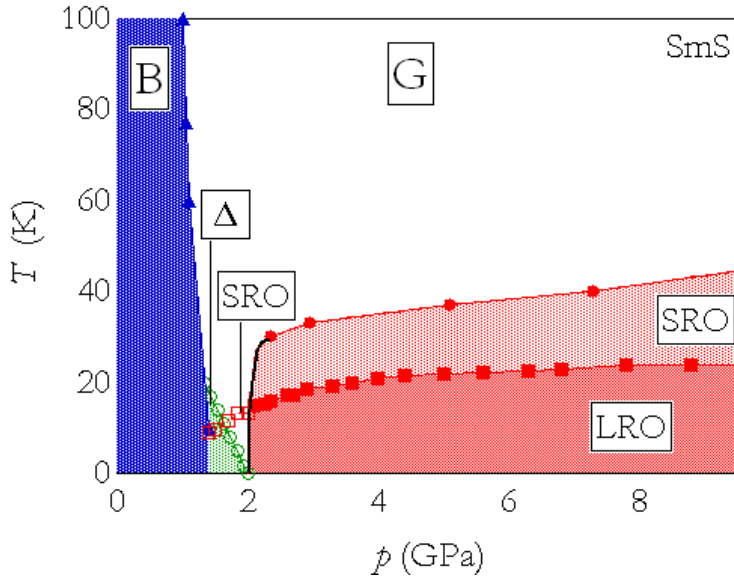


FIG. 3.7 : Diagramme de phase de SmS. Les cercles représentent la température d'ordre déduite des mesures de NFS, elle représente l'établissement de corrélations magnétiques à courte distance (SRO pour "Short Range Ordering"). Les carrés concernent les mesures de chaleur spécifique indiquant l'établissement d'un ordre à longue distance (carrés pleins; LRO pour "Long Range Ordering") ou d'un ordre à courte distance (carrés vides lorsque l'anomalie est très large). Le reste de la figure correspond à la figure 3.2

Nous verrons (chapitre 6) que, comme dans le cas de SmB_6 , cette transition vers un état magnétique pourra s'expliquer par la renormalisation de la fonction d'onde de l'état divalent, vers l'état trivalent à une pression critique de l'ordre de 2 GPa.

L'anomalie de chaleur spécifique qui est vue avant 2 GPa s'explique de façons différentes. Il peut s'agir soit d'un ordre à courte distance préexistant avant l'ordre à longue distance [HAGA ET AL., 2004], soit de l'anomalie Schottky puisqu'avant de devenir magnétique, SmS est toujours isolant avec un petit gap de l'ordre de grandeur de la température d'ordre.

Le diagramme de phase global de SmS est tracé sur la figure 3.7. il complète précisément le schéma qui avait été exposé sur la figure 3.2, page 59. L'ordre magnétique à longue distance apparaît à l'instant même où le gap se ferme. Le système développe déjà un ordre à courte distance dans la phase haute pression mais à des températures légèrement supérieures à la température d'ordre (signal trouvé en NFS) ainsi qu'à basse température avant la pression critique en considérant que les larges anomalies trouvées par mesure de chaleur spécifique correspondent à des corrélations magnétiques.

3.2 La famille des composés à base de Thulium.

3.2.1 La physique particulière du Thulium

Le Thulium comme le Samarium peut avoir une valence intermédiaire de façon tout à fait similaire au cas du Samarium en fonction des différents ligands qui lui sont associés. Rappelez vous la figure 1.6 de la page 20 au premier chapitre, il y est indiqué que le Thulium est divalent dans le cas de TmTe , et trivalent dans le cas de TmS . Pour TmSe , la valence est intermédiaire, même à pression nulle. De ce point de vue, TmSe est donc grossièrement au Thulium ce que SmB_6 est au Samarium. Plus précisément, en considérant le diagramme de bande de TmSe (voir figure 3.8), nous retrouvons le

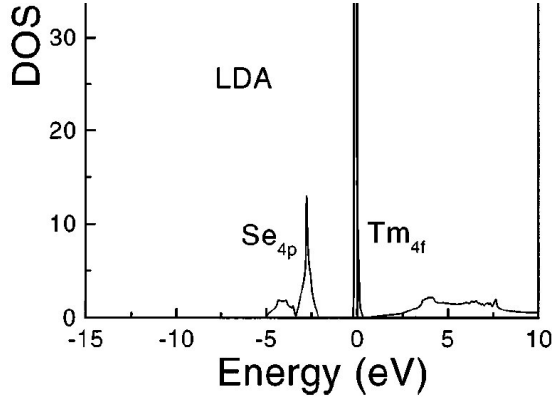


FIG. 3.8 : Densité d'état calculée pour TmSe, d'après [LICHTENSTEIN et KATSNELSON, 1998].

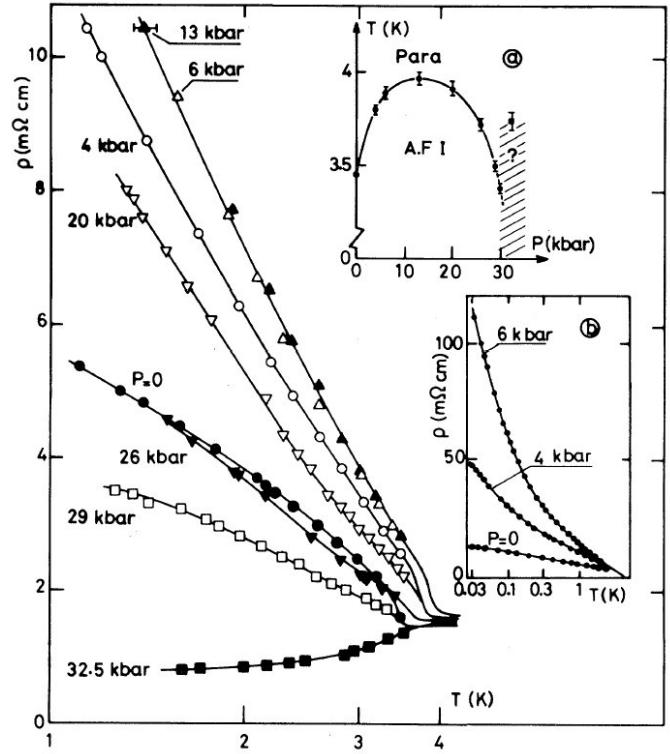


FIG. 3.9 : Résistivité de TmSe sous pression; le premier insert montre le diagramme de phase déduit de ces mesures et le deuxième insert précise des mesures à très basses températures.

même genre de schéma que nous avons décrit pour la phase dorée de SmS (valence intermédiaire comme SmB₆) avec le niveau 4f qui se trouve dans la partie inférieure de la bande de conduction.

En réalité, la situation est assez différente puisque la physique associée au Thulium est différente de la physique du Samarium. Le Thulium possède 12 ou 13 électrons sur la couche 4f et l'équilibre de valence intermédiaire s'établit entre les deux configurations $4f^{13}$ et $4f^{12}\tilde{c}$ où \tilde{c} représente le treizième électron f éjecté dans une bande de conduction.

C'est ainsi qu'apparaît la grande différence avec le Samarium puisque maintenant les deux configurations sont magnétiques :

- Tm²⁺ : $4f^{13}$ $L = 3$, $S = \frac{1}{2}$ et $J = \frac{7}{2}$
- Tm³⁺ : $4f^{12}$ $L = 5$, $S = 1$ et $J = 6$

Cependant, les deux configurations restent tout de même différentes. En particulier au niveau du transport puisque la configuration trivalente est reliée au relâchement d'un électron de conduction. Ainsi est-il possible d'expliquer la transition isolant métal se produisant dans TmSe (voir figure 3.9) de façon similaire à ce qui a été observé dans SmS et SmB₆. Ceci sera précisé plus tard, et relié aux mesures de chaleur spécifique. Quoi qu'il en soit, c'est cette même idée qui explique que TmS est déjà métallique à haute pression puisque le composé est quasi trivalent.

Avant de passer désormais aux mesures de chaleur spécifique que nous avons effectuées sur ces deux échantillons, il est intéressant de regarder l'allure des anomalies de chaleur spécifique obtenues pour

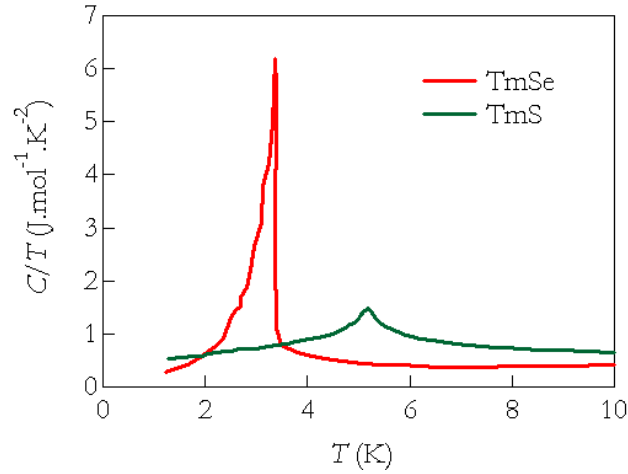


FIG. 3.10 : Chaleur spécifique mesurée à pression nulle et représentée en $\frac{C}{T}$ pour les deux composés TmSe et TmS d'après[BERTON ET AL., 1981] et [BERTON ET AL., 1985]

TmSe et TmS à pression ambiante. Les courbes sont représentées sur la figure 3.10 et il est heureux de confirmer que tel que nous l'avions annoncé, les magnétismes de TmSe et de TmS sont d'origines différentes puisque la configuration du Thulium est différente. L'anomalie dans le cas de TmSe est très piquée alors que dans le cas de TmS, l'anomalie est plus faible et beaucoup plus large.

Nous allons désormais détailler les résultats obtenus sous pression, le dispositif expérimental étant exactement le même que celui qui avait servi à mesurer SmB₆ et SmS. Les échantillons de TmS et TmSe ont été préparés par F. Holtzberg dans le centre de recherche IBM de New York. Ils font partie du même lot qui avait été précédemment étudié au CNRS[HOLTZBERG ET AL., 1985].

3.2.2 TmSe

La dépendance en température de la chaleur spécifique de TmSe a été mesurée dans une grande gamme de pression (1 à 14 GPa). Les données brutes ont été tracées figure 3.11 pour quelques pressions. Le module tout comme la phase montre une claire anomalie magnétique à la transition. La mesure a été effectuée à basse fréquence, c'est pourquoi l'anomalie magnétique est vue dans la phase sous forme d'un pic négatif. Un deuxième pic positif est observé (surtout à basse pression) à l'intérieur du grand pic négatif ; en sachant que l'anomalie de chaleur spécifique est très importante dans le composé TmSe (voir la figure 3.10) ce nouveau pic peut tout à fait s'expliquer dans le cadre du modèle simple précédemment décrit (voir page 49 au chapitre 2). En effet, une énorme variation du paramètre $C\omega$ peut faire passer le système du régime basse fréquence au régime haute fréquence montrant ainsi à la fois un pic négatif, et un pic positif intriqué dans celui-ci. En fait, une simulation[MÉASSON, 2005] utilisant des paramètres physiques cohérents retrouve ce double pic.

Quoi qu'il en soit, l'aspect négatif du pic sur la phase, montre bien que nous sommes au départ dans le régime basse fréquence où la correction avec la phase est supposée s'appliquer. Cependant, puisque le signal est énorme sur le module, et puisque nous passons facilement d'un régime à l'autre, cela signifie que nous sommes à relativement haute fréquence dans la partie basse fréquence. La situation est similaire à celle de la cellule #2 de SmB₆. En effet, il a été vérifié que le signal obtenu avec la correction de phase n'était pas significativement différent du signal obtenu en prenant l'inverse du module (Voir Annexe). Cet effet peut notamment être expliqué du fait qu'autour de $-\frac{\pi}{2}$ le sinus n'est pas très sensible. C'est pourquoi, au final, nous présentons ici la plus simple et la plus fiable estimation

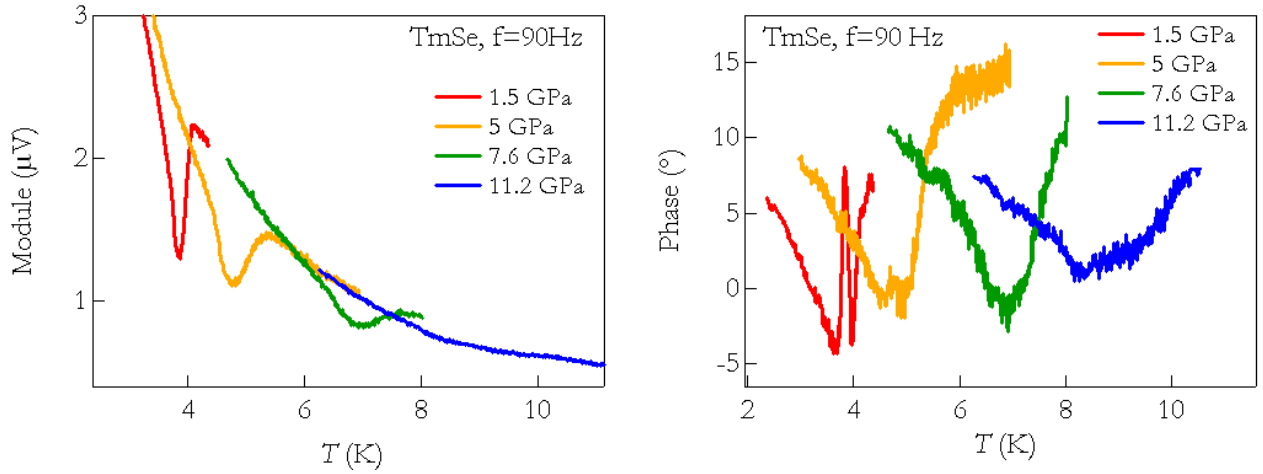


FIG. 3.11 : Données brutes mesurées pour *TmSe*, pour quelques pressions représentatives (1.5, 5, 7.6 et 11.2 GPa.). Le module a été renormalisé à haute température ; c'est pourquoi les lignes ont l'air d'être continues après l'anomalie de chaleur spécifique.

de la chaleur spécifique d'après l'équation 2.6 décrite page 48. Quelques courbes de chaleur spécifique sont représentées figure 3.12.

L'anomalie de *TmSe* est très bien définie et très piquée, il sera donc aisé d'en extraire une température d'ordre précise. Pour définir la température d'ordre nous avons choisi de prendre le maximum de l'anomalie, afin de rendre la procédure plus facile et plus fiable quand l'anomalie devient moins nette. Il n'était pas surprenant de trouver ce genre d'anomalie piquée pour les basses pressions, puisque nous avons déjà vu que l'anomalie de chaleur spécifique de *TmSe* à pression nulle était très importante. Cependant, nous observons un élargissement très important inattendu de l'anomalie lorsque la pression augmente. Ceci se produit pour des pressions bien inférieures à 10 GPa, lorsque les conditions dans la chambre de pression sont supposées être toujours très hydrostatiques (moins de 0.1 GPa de variation dans la cellule [THOMASSON, 2004]). Cet élargissement ne peut certainement pas être expliqué par des inhomogénéités de pression puisque $\frac{dT_N}{dp}$ est petit. Cet effet qui a donc l'air d'être purement expérimental sera expliqué dans la section suivante.

Un phénomène intéressant concerne les mesures à haute pression. La figure 3.13 montre $\frac{C}{T}$ pour les pressions au delà de 10 GPa. Ces données indiquent clairement un léger "splitting" de l'anomalie magnétique qui peut être bien suivi sous pression. Certes, ces mesures sont très bruitées, et cet effet apparaît lorsque le signal a très fortement chuté, mais la régularité avec laquelle ce dédoublement est suivi en pression nous laisse penser qu'un véritable phénomène physique se trouve sous-jacent.

Le diagramme de phase déduit de toutes ces mesures est représenté figure 3.14. Il peut être divisé en trois parties. À basse pression, l'évolution de T_N est assez plate. En fait, un maximum est observé pour 1.3 GPa. Ensuite un changement brutal de la pente se produit aux alentours de 3 GPa correspondant à la pression de transition entre la phase isolante et antiferromagnétique de type 1 vers une phase métallique et antiferromagnétique de type 2. Cette seconde structure magnétique est caractérisée par une augmentation linéaire de T_N avec la pression. Enfin, à très haute pression, le diagramme de phase semble indiquer deux phases successives.

À basse pression, nos résultats sont complètement cohérents avec les mesures de résistivité [RIBAUT ET AL., 1980], [OHASHI ET AL., 1999] et [OHASHI ET AL., 2001] déjà effectuées. L'observation importante est l'augmentation continue de T_N avec la pression à haute pression. Contrairement

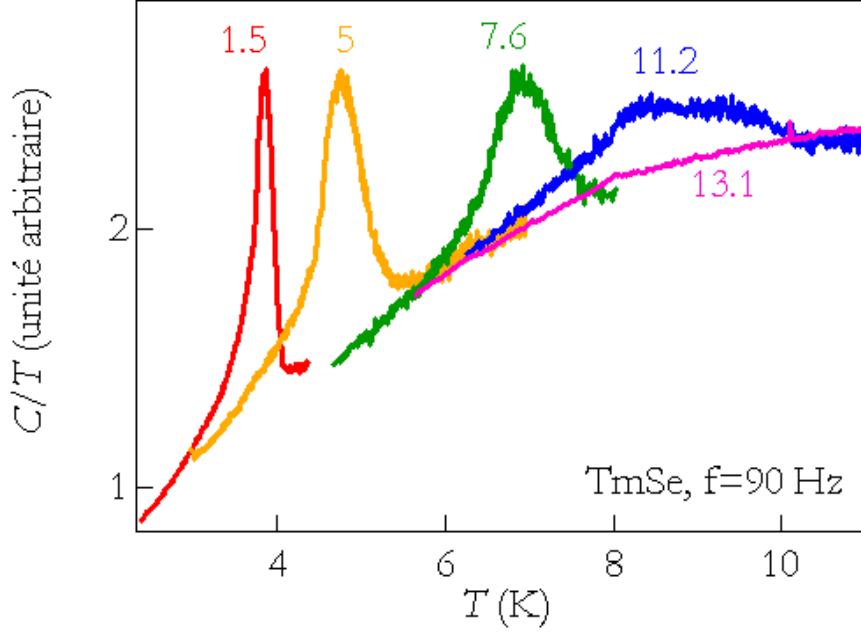


FIG. 3.12 : Évolution de la chaleur spécifique de *TmSe* sous pression. Les données ont été renormalisées à haute température et tracées pour 1.5, 5, 7.6, 11.2 et 13.1 GPa.

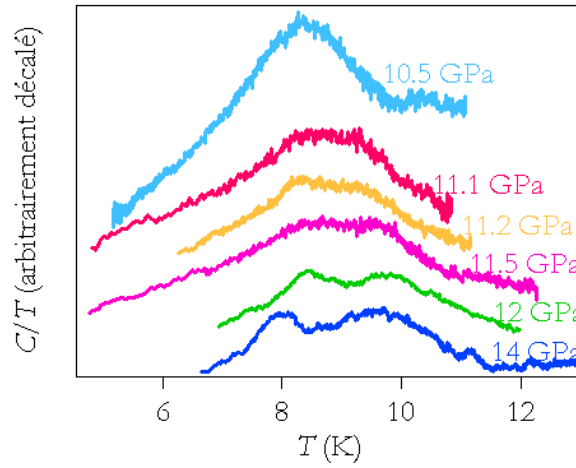


FIG. 3.13 : Observation du “splitting” de l’anomalie de chaleur spécifique de *TmSe* à haute pression

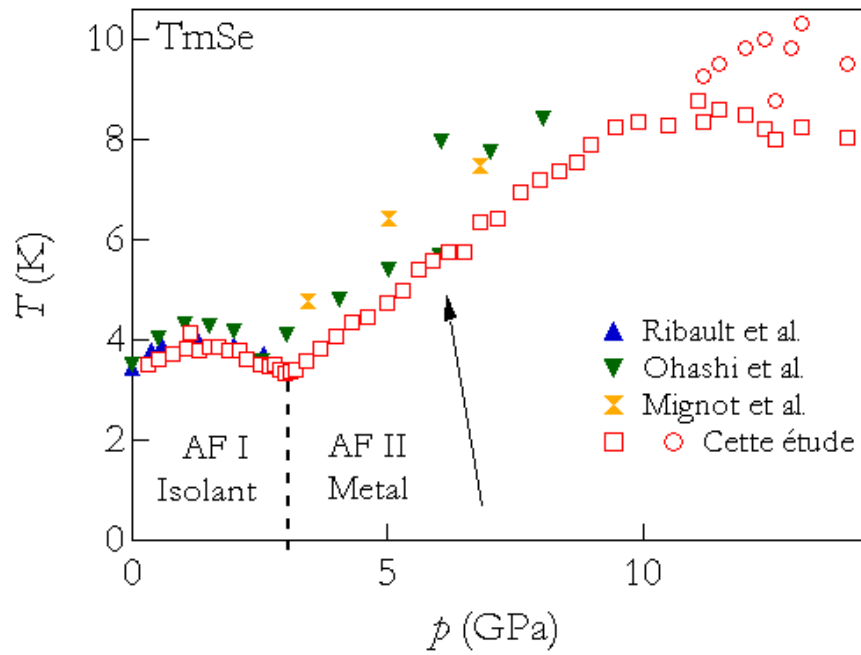


FIG. 3.14 : Diagramme de phase (p , T). Les carrés représentent le maximum de chaque anomalie de chaleur spécifique et les cercles représentent le deuxième maximum observé à haute pression. La ligne pointillée représente la transition de phase correspondant au changement de pente. Les références existantes ont été ajoutées : Ribault et al [RIBAUT ET AL., 1980] et Ohashi et al [OHASHI ET AL., 1999, OHASHI ET AL., 2001] pour la résistivité; Mignot et al [MIGNOT ET AL., 2000] pour les mesures de neutrons

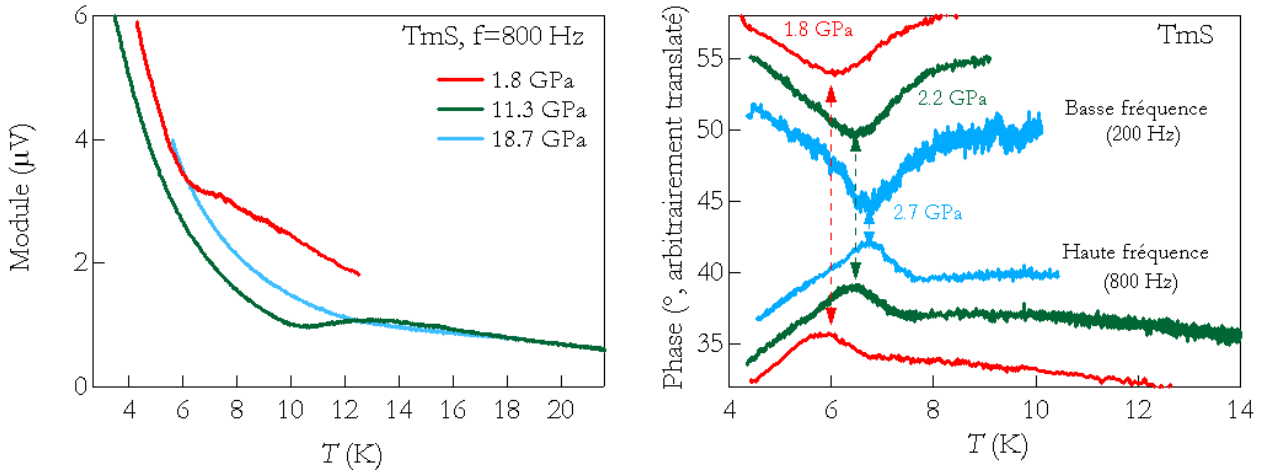


FIG. 3.15 : Données brutes mesurées pour le composé *TmS*. Le module a été tracé pour 1.8, 11.3 et 18.7 GPa. Le signal a été suivi jusqu'à très haute pression mais au final il disparaît comme l'atteste la courbe à 18.7 GPa. Le comportement de la phase a aussi été détaillé : les mesures à haute fréquence (800 Hz) et basse fréquence (200 Hz) ont été comparées et suivies sous pression de 1.8 à 2.7 GPa. Pour la figure, les phases ont été arbitrairement décalées.

à de précédentes mesures qui avaient montré une discontinuité dans la température d'ordre aux alentours de 6 GPa[MIGNOT ET AL., 2000], d'après nos données qui sont de la résolution de quelques kilobars seulement, aucune anomalie n'est visible dans la courbe $T_N(p)$. En fait, notre observation est cohérente avec une vue binaire du problème où la transition à 3 GPa sépare deux régimes bien différents, et aucune autre anomalie n'est attendue vers 6 GPa. Des mesures récentes de diffraction neutronique[MIGNOT ET AL., 2000] confirment cette idée puisque aucun changement n'est visible dans l'allure de $T_N(p)$ (même si seulement trois points ont été mesurés, ils sont bien alignés) mais surtout aucun changement de structure n'a été mis en évidence à 6 GPa. Il est fort probable que la transition soudaine observée par le groupe d'Ohashi et al. soit due à une perte expérimentale des contacts sous pression.

Finalement, l'anomalie de chaleur spécifique semble se dédoubler à haute pression ($p > 10$ GPa). L'évolution de la forme du signal est détaillée dans la figure 3.13. L'origine de ce "splitting" et de l'apparition d'une nouvelle phase n'est pas claire. Cette observation nous motive dans l'étude de *TmS* qui peut être vue comme analogue à *TmSe* sous haute pression. De plus, dans le composé *TmS*, deux phases magnétiques différentes ont été mises en évidence sous une pression de l'ordre de 5 GPa[OHASHI ET AL., 2000]. Il pourrait être envisageable qu'aux alentours de 10 GPa, *TmSe* rattrape plus ou moins le comportement de *TmS* sous pression plus faible.

3.2.3 TmS

La chaleur spécifique de *TmS* a été mesurée jusqu'à 19 GPa. Les données brutes sont représentées pour quelques pressions dans la figure 3.15. Le comportement de la phase est détaillé pour les basses pressions. La précédente explication expérimentale est confirmée : deux régimes différents peuvent être observés selon que la mesure est effectuée à haute ou basse fréquence. Ceci est tout à fait reproductible et stable par rapport aux changements de pressions. Cela confirme que les signaux détectés sur la phase sont très utiles pour détecter la transition magnétique. Malheureusement dans le régime de basse fréquence, le signal observé sur le module est très faible et ne nous permet pas d'obtenir une bonne allure de l'anomalie de chaleur spécifique. D'un autre côté, la figure 3.15 montre que le module mesuré à haute fréquence possède des signaux clairs sur l'anomalie ; même si le modèle du premier

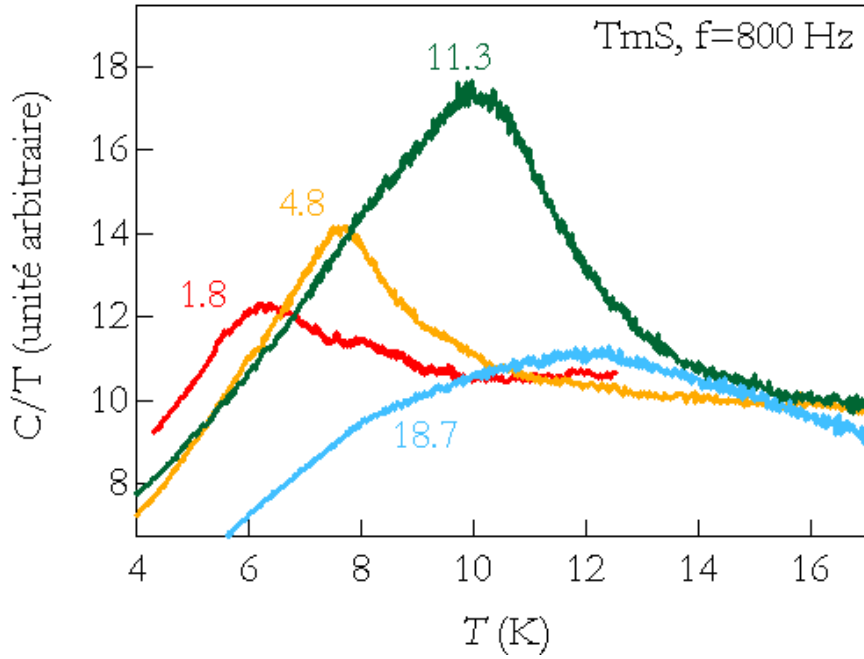


FIG. 3.16 : Évolution de l'anomalie magnétique de TmS sous pression; la chaleur spécifique divisée par la température a été normalisée à haute température et tracée pour différentes pressions : 1.8, 4.8, 11.3 et 18.7 GPa.

ordre n'est valide qu'à basse fréquence, la figure 2.11b (page 48) montre que l'évolution du module est toujours monotone même à haute fréquence. Ainsi, pour éviter une correction de phase arbitraire (détermination de ϕ_0), nous préférons montrer ici les estimations de la chaleur spécifiques obtenues à haute fréquence (800 Hz) avec la formule simple (équation 2.6, page 48). Les anomalies de chaleur spécifique alors obtenues sont représentées dans la figure 3.16 pour quelques pressions.

En augmentant la pression, le maximum de l'anomalie de chaleur spécifique est décalée vers les hautes températures de 6 à 12 K. Jusqu'à 15 GPa le signal n'est que légèrement élargi, et toujours très clair, mais pour les pressions plus élevées, le signal décroît fortement. Le diagramme de phase de TmS est alors déduit de toutes les mesures précédentes en prenant toujours comme critère le maximum de l'anomalie de chaleur spécifique. Le résultat est tracé figure 3.17. Les anomalies trouvées par mesures de résistivité[OHASHI ET AL., 2000] et de diffusion de neutrons[MIGNOT ET AL., 2000] ont aussi été tracées. T_1 et T_2 sont de légères anomalies observées dans la courbe de résistivité. T_1 a l'air d'être lié à T_N et T_2 indique une nouvelle phase qui a aussi été mise en évidence par diffusion neutronique. Notre étude indique une augmentation linéaire en fonction de la pression p de la température de Néel T_N . Cette observation diffère des résultats publiés obtenus par mesure de résistivité ou diffusion de neutrons. La sensibilité de TmS aux défauts est bien connue. A pression ambiante, la valeur de T_N dépend de l'échantillon et varie entre 5.2 K et 7.05 K[CHOUTEAU ET AL., 1979, BERTON ET AL., 1985]. Notre échantillon provient du même lot que le cristal mesuré dans la référence[BERTON ET AL., 1985] où les différentes méthodes de détermination de la température d'ordre étaient en très bon accord. La deuxième anomalie observée en dessous de la température de Néel par diffusion de neutrons dans la gamme de pression ($p > 5$ GPa) est due à une transition de type "lock-in" d'une structure incommensurable à une structure commensurable. C'est pourquoi si l'entropie ne change pas violemment, cette transition ne sera pas forcément visible d'après nos mesures de chaleur spécifique. Bien sûr, une question encore ouverte à ce sujet est la reproductibilité de cette transition avec différents taux de défauts.

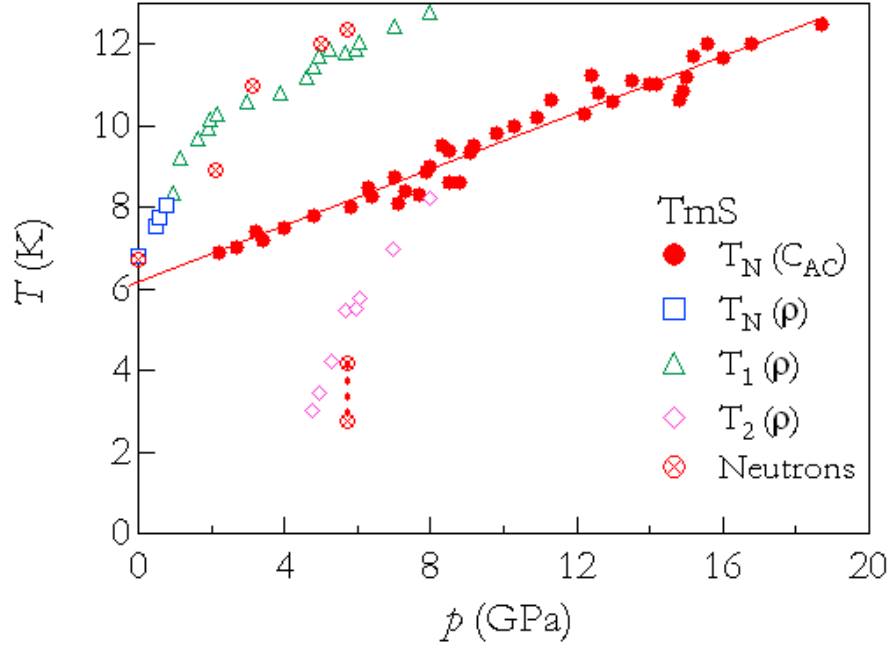


FIG. 3.17 : Diagramme de phase du composé TmS; le maximum de l'anomalie de chaleur spécifique mesurée sous pression a été tracé (cercles pleins) en même temps que les précédents résultats de diffusion de neutrons[MIGNOT ET AL., 2000] (croix) et de résistivité[OHASHI ET AL., 2000] (symboles vides).

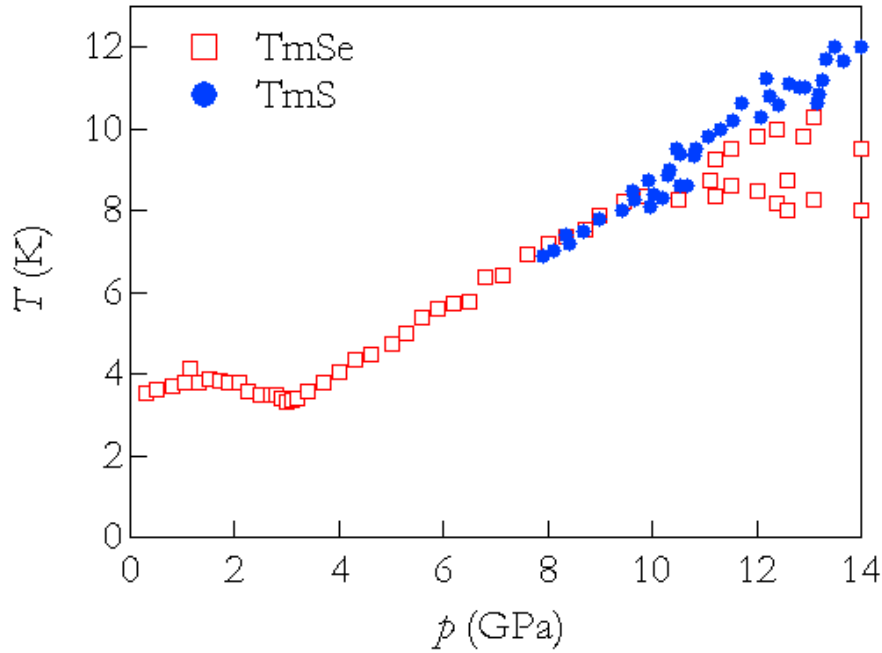


FIG. 3.18 : Combinaison des diagrammes de phase de TmSe et de TmS. Pour l'axe des abscisses, nous avons choisi un volume typique qui serait le volume du composé TmSe sous la pression indiquée. C'est à dire que la pression appliquée a été renormalisée (voir texte).

Afin de comparer ces résultats avec le composé TmSe, nous avons renormalisé la pression appliquée à TmS en terme d'une pression qui aurait été appliquée à TmSe pour obtenir le même volume. Ceci est réalisé en deux temps : La gamme de pression a d'abord été décalée de 7 GPa, correspondant à la valeur à laquelle TmSe est plus ou moins trivalent (valence de TmS à pression ambiante). Ensuite, la pression a été renormalisée par rapport aux différences de compressibilité entre TmS et TmSe ($\kappa_{\text{TmS}} = 1.5 * 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ pour TmS et $\kappa_{\text{TmSe}} = 3.5 * 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ pour TmSe d'après les références[LASAILLY ET AL., 1983, BATLOGG ET AL., 1979]). Concrètement la nouvelle pression pour le composé TmS est

$$p'_{\text{TmS}} = 7 \text{ GPa} + \frac{\kappa_{\text{TmS}}}{\kappa_{\text{TmSe}}} p_{\text{TmS}} \quad (3.1)$$

Le diagramme de phase résultant est tracé sur la figure 3.18. La température d'ordre de TmS s'aligne très bien sur la courbe de TmSe. Bien sur, à très haute pression, les points liés à TmSe ne suivent pas complètement le même alignement puisque les mesures effectuées sur TmSe doivent elles-mêmes être renormalisées car la compressibilité de TmSe décroît à très haute pression[LASAILLY ET AL., 1983, BATLOGG ET AL., 1979].

Cet alignement est remarquable[DERR ET AL., 2006a] et montre que la physique du Thulium dépend peu du ligand considéré puisque le même genre de physique s'observe pour TmSe et TmS. Le cas du Samarium est différent puisque les températures d'ordre de SmS et de SmB₆ ne peuvent pas s'aligner de la même façon par exemple. Cela dit, le point important est que TmSe et TmS ont la même structure cubique faces centrées alors que SmS et SmB₆ ont des structures différentes. Il est clair en effet, que la structure du composé a un effet direct sur la structure de bande et donc sur la physique générale du composé.

Dans la suite, nous allons présenter une discussion expérimentale sur la technique de calorimétrie qui a été utilisée pour obtenir tous ces résultats. Une discussion physique plus complète incluant la comparaison de tous ces systèmes à valence intermédiaire étudiés sera faite au chapitre 6.

3.3 Conclusion générale sur la technique expérimentale de microcalorimétrie

Après toute cette série d'expériences, il est possible de tirer quelques conclusions sur la technique expérimentale de microcalorimétrie sous pression. Nous allons voir successivement l'importance de la grandeur du saut de chaleur spécifique mesuré, l'influence de la qualité de montage de la cellule, le comportement de la phase de référence avant de conclure sur l'efficacité de cette technique de mesure.

3.3.1 Le saut de chaleur spécifique

En comparant les valeurs absolues des sauts en chaleur spécifique de tous les composés, nous constatons que seul TmSe possède une très grande anomalie de chaleur spécifique (plusieurs $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-2}$ en $\frac{C}{T}$) comparé à TmS qui a une anomalie dix fois plus faible à pression ambiante (figure 3.10). Puisque le magnétisme de SmB₆ et SmS n'apparaît que sous pression, il est difficile d'avoir une idée correcte de l'ordre de grandeur du saut absolu en chaleur spécifique à la transition magnétique.

Toujours est-il que la différence entre les mesures obtenues sur TmSe et les autres composés est impressionnante tant le signal est grand par rapport aux autres composés. Ceci est un point clef, puisque si la variation de C est importante, il est alors possible de travailler à très basse fréquence tout en conservant une valeur élevée du produit $C\omega$. Ainsi, les courbes de chaleur spécifique peuvent être extraites dans le bon régime (basse fréquence, loin de la fréquence haute de coupure) tout en conservant un bon signal. Comme nous l'avons vu, dans ce cas là (TmSe) l'importance du signal fait

que la correction de phase devient négligeable, et il est possible d’avoir une bonne estimation de la chaleur spécifique.

Lorsque les mesures sont réalisées sur des composés où l’anomalie de chaleur spécifique est manifestement plus faible (TmS, SmB₆ ou SmS) la situation est plus délicate. Pour obtenir un fort terme $C\omega$, il devient nécessaire de travailler à haute fréquence où la fréquence de coupure haute peut être atteinte, et où il est alors possible de se trouver dans un mauvais régime de fréquence. Dans ce cas là, les conditions expérimentales de montage de la cellule peuvent devenir importantes.

3.3.2 Le montage de la cellule

En effet, c’est le montage de la cellule qui détermine expérimentalement les fréquences de coupure $\frac{\kappa_{eff}}{C}$ et $\frac{\kappa_s}{C}$ et donc les gammes de fréquence dans laquelle la mesure est possible. Il y a principalement deux éléments qui influencent ce rapport : la taille de l’échantillon et surtout le couplage thermique.

Le bon exemple qui montre combien les conditions expérimentales peuvent devenir importantes lorsque la situation est délicate, est SmB₆. Deux cellules différentes avaient été montées. Dans la première cellule, l’inversion de phase se produisait à fréquence assez basse, et il n’a donc pas été possible de mesurer à très haute fréquence. Dans la deuxième cellule, la qualité du contact du thermocouple avec l’échantillon a été certainement bien améliorée puisque la fréquence de coupure haute n’a jamais été atteinte, et une mesure dans le régime de “basse fréquence” a été mesurée à plus de 4000 Hz. Un grand signal a donc pu être mesuré et une allure correcte de la chaleur spécifique a pu être extraite (voir chapitre 2, page 54).

L’autre problème très certainement lié au montage de la cellule concerne l’élargissement et la décroissance de certaines anomalies sous pression. Ce phénomène a été observé à la fois dans le cas de TmSe (figure 3.12, page 65) et de SmS (figure 3.5, page 60). Dans le cas de TmSe, l’anomalie magnétique doit physiquement ressembler peu à peu à l’anomalie plus faible de TmS, mais cet argument n’explique pas la très forte réduction de l’anomalie de façon soudaine à partir de 8 GPa. Dans le cas de SmS aussi, la physique ne prévoit en aucun cas une réduction de l’anomalie sous pression, bien au contraire. Il faut donc chercher là des raisons expérimentales à ces effets.

La première explication pourrait être la qualité du contact entre l’échantillon et le thermocouple, puisque dans ces deux cas (TmSe et SmS) l’échantillon avait été collé et non soudé puisque ces deux composés sont isolant à pression ambiante. Il semble que les deux autres composés qui sont conducteurs à température ambiante, et qui avaient été soudés, ne montrent pas de tels problèmes jusqu’à des pressions supérieures à 15 GPa.

Une autre considération est le comportement de la fuite thermique qui pourrait devenir énorme à haute pression. Le premier coupable dans cet effet, est l’argon qui conduit beaucoup plus à haute pression. En extrapolant des données de conductivité thermique réalisées à haute température [TRETIAKOV et SCANDOLO, 2004], la conductivité thermique de l’argon se trouve augmentée d’un facteur 10 entre 1 et 10 GPa. À 1 GPa, les termes ωC et κ sont déjà du même ordre de grandeur (environ 10^{-3} W K⁻¹), donc un facteur 10 produira un énorme effet dans le signal mesuré ensuite à 10 GPa. Bien sûr, ceci n’explique pas le caractère soudain observé dans les expériences puisque κ augmente a priori linéairement en fonction de la pression.

Mais d’un autre côté, en considérant la grande compressibilité de l’argon [SHIMIZU ET AL., 2001], une réduction de volume importante peut être attendue pour le volume de la chambre : de l’ordre de 30% pour 10 GPa. Dans ce cas, en regardant la géométrie à l’intérieur de la chambre (voir figure 2.7), un contact serait possible entre l’échantillon et le joint à haute pression, entraînant une grosse fuite

thermique soudaine qui tue le signal à trop haute pression. Ceci est une explication cohérente qui permet de comprendre pourquoi le signal est perdu à des pressions différentes pour SmS (~ 7 GPa), TmSe (~ 10 GPa) ou TmS (> 15 GPa)

3.3.3 À propos de la phase ϕ_0

Nous avons vu au chapitre précédent, que la phase mesurée par le détecteur synchrone permet d'apporter une correction dans l'estimation de la chaleur spécifique (voir équation 2.3). Le problème dans cette expression, est la détermination de la phase de référence ϕ_0 . Une idée de base était d'estimer que la phase mesurée à basse fréquence et à basse température était une bonne approximation de ϕ_0 . Récemment, des interpolations effectuées par F. Bourdarot sur URu₂Si₂ possédant une belle anomalie à pression ambiante ont indiqué que le comportement de la phase est très fortement non monotone aux alentours de quelques kelvins. Ceci est très certainement causé par des variations de κ dans cette gamme de température. Toujours est il que la phase variant beaucoup entre 0 et 2 K, il n'est pas possible d'avoir accès à la phase basse température sans mesurer en dessous du Kelvin. La détermination la plus correcte de la chaleur spécifique est donc toujours obtenue lorsque la contribution de la phase est la plus faible possible.

3.3.4 Efficacité du système

Il faut rester conscient du fait que la chaleur spécifique n'est jamais déterminée directement. Bien sûr lorsque les conditions de mesure sont idéales :

- faible fréquence pour rester dans le régime “basse fréquence”
- terme $C\omega$ important pour garder la correction de phase négligeable

il est alors possible d'obtenir une bonne estimation de la chaleur spécifique. Mais dans tous les cas, l'objectif premier de ce système est de tracer des diagrammes de phase pression, température. Il s'agit donc de déterminer la température de transition. Et heureusement, même lorsque les conditions ne sont pas optimums, le système thermique de la cellule de pression est sensible à une variation soudaine de chaleur spécifique. Par exemple, même au delà de la fréquence de coupure haute (figure 2.11b) l'inverse du module continue d'augmenter, et donc la transition sera vue quoi qu'il en soit.

En combinant cette mesure de microcalorimétrie à un système d'application de force à froid, et à une technique de lecture de pression in situ, cet appareillage permet de tracer des diagrammes de phase avec une très bonne précision en pression. Cela nous a permis notamment de comparer les comportements magnétiques sous pression des systèmes à valence intermédiaire du Samarium et du Thulium. Les deux prochains chapitres vont se focaliser sur les propriétés de transport du composé SmB₆. Nous aurons ensuite un jeu de données cohérent (transport et chaleur spécifique) sur toute la famille des composés pour revenir sur les résultats que nous venons de décrire et formuler une explication générale des choses.

Chapitre 4

Étude de la transition isolant-métal de SmB_6

Sommaire

4.1	Situation expérimentale	73
4.2	Dispositif expérimental	75
4.2.1	Pression	75
4.2.2	Mesure	76
4.3	Caractérisation des échantillons mesurés	77
4.4	Principe de la mesure	78
4.5	Résultats	79
4.5.1	Résultats dans la cellule Bridgman	79
4.5.2	Résultats dans la cellule à enclume diamant	82
4.6	Discussion	83
4.6.1	Qualité des échantillons, qualité de la mesure	83
4.6.2	Diagramme de phase	86
4.6.3	Comportement de la résistivité résiduelle	88

4.1 Situation expérimentale

Il a déjà été mentionné (chapitre 1, page 27) que SmB_6 présente une transition isolant-métal induit par la pression. Cependant, malgré plusieurs années d'étude et diverses mesures sous pression, la situation expérimentale concernant la localisation de la transition isolant-métal sous pression est assez floue. En effet, si nous regardons les données publiées, les valeurs de pressions critiques trouvées sont très variées.

Le travail le plus ancien est reporté par Beille et al.[BEILLE ET AL., 1983]. Les mesures avaient été effectuées sur une poudre comprimée dans une cellule de type Bridgman (voir suite). Les courbes de résistance tracées en fonction de la température pour différentes pressions sont représentées sur la figure 4.1. La pression critique est estimée à 6.5 GPa environ.

Une étude similaire a été menée peu de temps après[MOSHCHALOV ET AL., 1985]. La figure 4.2 qui représente les nouvelles courbes de résistivité obtenue montre que le gap se ferme plus tôt, vers 5.5 GPa.

Des mesures plus récentes effectuées cette fois sur un monocristal, mais toujours dans une cellule de type Bridgman, trouvent la disparition du gap également vers 5.5 GPa[COOLEY ET AL., 1995a]. Les résultats sont tracés sur la figure 4.3. Finalement, les dernières mesures publiées à ce sujet ont été réalisées par Gabani et al. [GABANI ET AL., 2003] dans les mêmes conditions expérimentales que

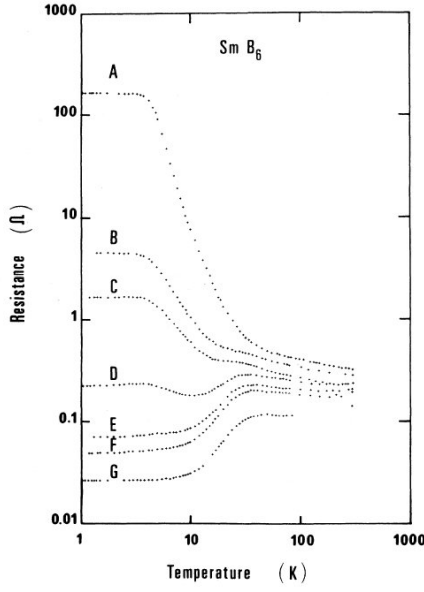


FIG. 4.1 : Résistance électrique vs température pour SmB_6 pris à différentes pressions d'après[BEILLE ET AL., 1983](A-1.8 GPa, B-3.3 GPa, C-4.7 GPa, D-6.2 GPa, E-7.5 GPa, F-8.9 GPa et G-14.5 GPa)

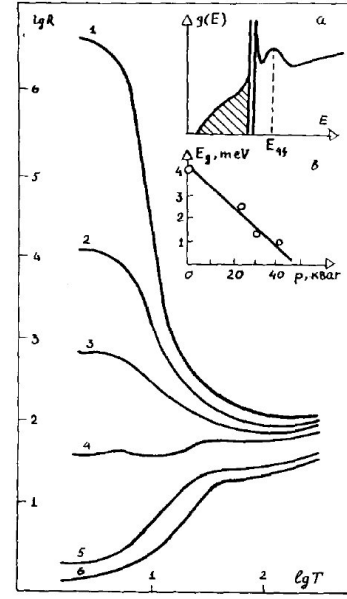


FIG. 4.2 : Dépendance en température de la résistivité de SmB_6 à différentes pressions d'après[MOSHCHALOV ET AL., 1985] : 1-0 GPa, 2-2.4 GPa, 3-4 GPa, 4-5.7 GPa, 5-7 GPa et 6-10.8 GPa. La variation du gap estimée en fonction de la pression est représentée en insert à côté d'une vue schématisée de la densité d'état dans le composé SmB_6 .

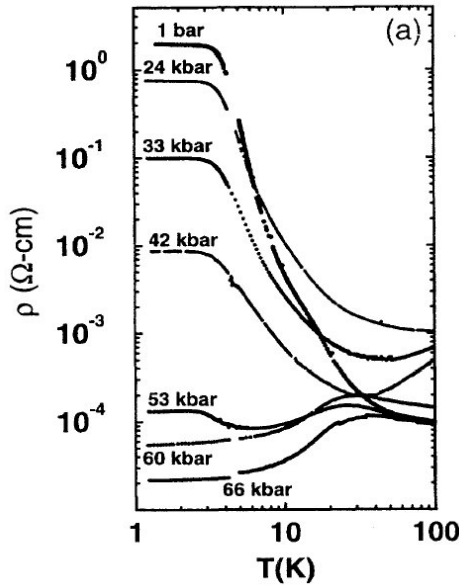


FIG. 4.3 : Résistivité électrique mesurée en fonction de la température pour différentes pressions d'après[COOLEY ET AL., 1995a]

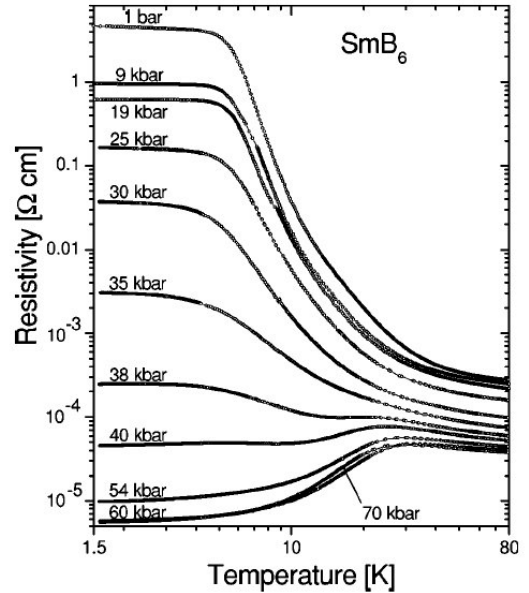


FIG. 4.4 : Dépendance en température de la résistivité électrique de SmB_6 pour différentes pressions entre 0.1 GPa et 7 GPa d'après[GABANI ET AL., 2003]

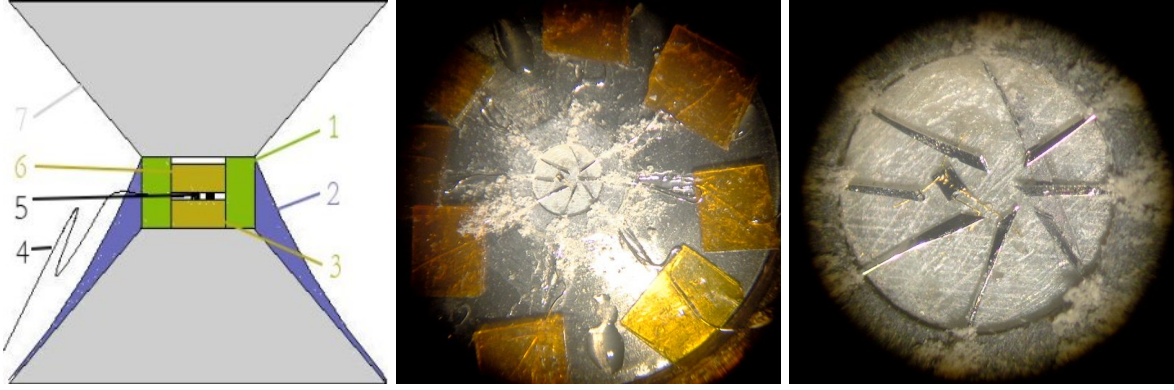


FIG. 4.5 : Montage d'une cellule Bridgman, à gauche, un schéma propose une vision globale de la cellule vue de coupe (les numéros correspondent aux différentes étapes de montage détaillées dans le texte), au milieu, l'enclume du bas est vue globalement, des fils de platine sont amenés jusqu'à l'enclume à travers un joint en pyrophyllite. À droite, un zoom sur l'enclume montre l'installation de l'échantillon de SmB_6 et du morceau de plomb, connectés au fil de platine.

l'expérience précédente, mais la figure 4.4 qui contient les résultats montre que le gap se ferme beaucoup plus tôt, dès 4 GPa.

Ainsi, les données publiées montrent-elles une dispersion assez importante des résultats avec une fermeture du gap allant de 4 à 6.5 GPa. Mais le plus surprenant est la considération de données non publiées qui indiquent que le gap se ferme dans d'autres expériences à des pressions beaucoup plus hautes. Un échantillon monté dans une cellule Bridgman au laboratoire était encore isolant vers 7 GPa[CHIAO ET AL., 1999], un autre dans une autre cellule Bridgman, mesuré par Gabani, a son gap qui se ferme au delà de 7 GPa[GABANI, 2006].

L'explication habituellement donnée pour interpréter ces différences est la différence de qualité entre les échantillons. À la lumière des récentes expériences faites par chaleur spécifique, nous avons voulu remesurer la résistivité sous pression du composé SmB_6 pour tenter de clarifier cette situation. L'idée première était donc de remesurer la résistivité sur un échantillon provenant du même cristal qui avait été mesuré par chaleur spécifique. Un des objectifs est notamment d'apercevoir une trace de l'apparition du magnétisme dans les courbes de résistivité maintenant que nous sommes convaincus qu'un ordre magnétique s'établit à haute pression. En second lieu, la mesure de transport veut être réalisée dans une cellule à enclume diamant pour améliorer les conditions expérimentales utilisées.

4.2 Dispositif expérimental

4.2.1 Pression

Dans nos mesures de transport nous avons utilisé deux types de cellules pour appliquer de la pression. Dans un premier temps nous avons mesuré deux échantillons dans une cellule classique de type Bridgman puis nous avons mesuré un autre échantillon (le même que le deuxième échantillon mesuré en Bridgman) dans une cellule à enclume diamant

Résistivité dans une cellule Bridgman

Le principe de la cellule Bridgman est globalement similaire à la cellule diamant que nous avons déjà vue. Deux enclumes pressent un milieu transmetteur. Mais cette fois, le milieu transmetteur est solide, il s'agit de stéatite. Et le joint en pyrophyllite est directement installé sur l'enclume.

Montage La figure 4.5a montre schématiquement l'assemblage de la cellule. Voici successivement les différentes étapes :

1. Collage du joint en pyrophyllite sur l'enclume inférieure
2. Isolation de l'enclume inférieure
3. Installation du premier disque de stéatite
4. Installation des fils de platine à travers le joint
5. Installation des échantillons (SmB_6 et Plomb) en contact avec les fils de platine
6. Installation du deuxième disque de stéatite
7. Fermeture de la cellule avec la deuxième enclume

La cellule Bridgman est réputée plus facile à monter que les cellules diamant précédemment utilisées. La raison principale est que la place disponible pour travailler (déterminée par les dimensions de l'enclume) est beaucoup plus importante ; typiquement, nous avons travaillé avec des enclumes de 3.5 mm de diamètre, et donc un espace libre à l'intérieur du joint de 2 mm de diamètre.

Dans le cas de la cellule Bridgman, la pression ne peut pas être mesurée en observant la photoluminescence de rubis puisque le milieu transmetteur (stéatite) est opaque. C'est pourquoi, nous avons placé dans la chambre un échantillon de plomb qui est aussi mesuré par résistivité. La température critique de transition supraconductrice du plomb servant de témoin pour mesurer la pression [BIRECKHOVEN et WITTIG, 1988] [ERSKINE et YU, 1987]

Résistivité dans une cellule à enclume diamant (DAC)

Le même type de cellules qui ont été décrites précédemment (chapitre 2) peut servir pour nos mesures de résistivité. La seule différence est qu'il faut alors faire passer 4 fils et non deux. Cela augmente donc la difficulté du montage. C'est pourquoi, en général, pour les mesures de résistivité, nous utilisons des enclumes où la table du diamant est légèrement supérieure (1 mm de largeur au lieu de 0.7 mm dans le cas des mesures de chaleur spécifique).

Des photos de ce montage sont représentées figure 4.6. Le diamètre de la chambre est approximativement 500 μm . et les dimensions typiques de l'échantillon sont 200*100*50 μm^3 . Un détail important est la présence des coudes sur les fils soudés sur l'échantillon. En cas de mouvement, lors de la pressurisation, ils seront capables d'empêcher la rupture des fils.

4.2.2 Mesure

Cryogénie Les cellules Bridgman ont été mesurées dans un cryostat à ^4He (cryostat orange) entre 2 et 300 K ; Pour chaque pression, une force a été appliquée sur la cellule à l'aide d'une presse. La cellule a ensuite été installée dans le cryostat où les résistances de SmB_6 et du plomb ont été mesurées en même temps.

Les cellules à enclume diamant ont été mesurées dans l'appareillage spécial qui permet l'application d'une force à froid (voir chapitre 2), et donc de scanner relativement précisément la pression.

Aux alentours de la pression critique, nous avons voulu mesurer à plus basse température pour regarder l'apparition éventuelle de supraconductivité (voir chapitre 1, page 27), nous avons alors utilisé un cryostat à dilution.

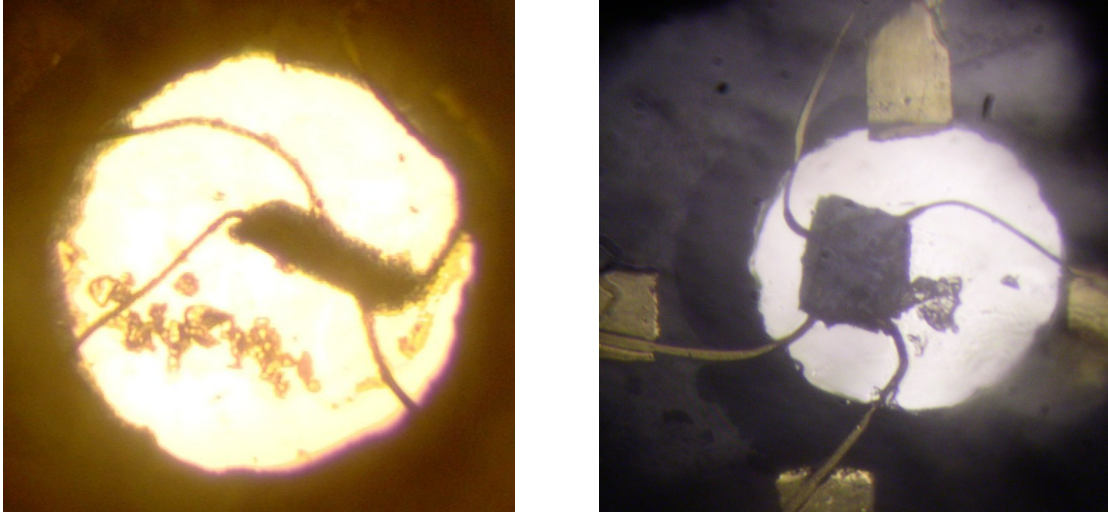


FIG. 4.6 : *Photo des deux cellules à enclume diamant montés pour la résistivité de SmB_6 .*

Électronique La particularité de SmB_6 est de présenter un saut en résistivité de plusieurs ordres de grandeur dans la phase isolante. Dans ce cas là, il est judicieux de mesurer la résistance de l'échantillon en courant continu. En général, la mesure a été effectuée à tension fixe, c'est à dire que notre programme calcule d'un point sur l'autre le courant à injecter. Les mesures ont été réalisées en moyennant plusieurs mesures à chaque point et en prenant la moyenne de mesures à courant positif et à courant négatif pour s'affranchir des effets thermoélectriques.

Lorsque SmB_6 devient métallique, la résistance a alors été mesurée de façon alternative avec un détecteur synchrone. Dans tous les cas, les courants envoyés étaient toujours inférieurs au milliAmpère afin d'éviter tout risque de réchauffement de l'échantillon[HARDY, 2004]

4.3 Caractérisation des échantillons mesurés

Pour notre étude de transport nous disposons de plusieurs sources d'échantillons. Premièrement, au laboratoire, Gérard Lapertot synthétisa des nouveaux cristaux de SmB_6 (lot #1) que nous avons étudiés dans une cellule Bridgman. C'est sur ce lot que nous avons réalisé notre étude de chaleur spécifique. En second lieu, notre collaboration avec le groupe de Karol Flachbart nous a fourni des échantillons de bonne qualité provenant de Konovalova et al. que nous avons mesuré à la fois dans une cellule Bridgman et une cellule diamant (nous l'appellerons lot #2). Enfin, Slavomir Gabani et al. ont mesuré deux échantillons provenant du même lot qui avait été synthétisé par Shitsevalova et al., les résultats ont été publiés[GABANI ET AL., 2003] d'une part et communiqués directement d'autre part[GABANI, 2006] (il s'agit du lot #3). Dans la suite, nous ne discuterons presque uniquement ces trois sources d'échantillons parce que nous disposons de bonnes informations sur eux, et surtout, il s'agit de bons monocristaux synthétisés récemment.

La figure 4.7 explicite les rapports de résistivité entre la température ambiante et les basses températures (2 K). En se basant sur ce critère pour définir des différences de "qualité" entre les différents échantillons, l'échantillon source (gros monocristal synthétisé par Konovalova) est nettement meilleur que l'échantillon #3 mesuré par Gabani et al. qui est lui même meilleur que l'échantillon #1 synthétisé au laboratoire. À noter que les extraits de l'échantillon source de Konovalova sont toujours nettement moins "bons" que l'échantillon source lui même. Nous avons fait un travail de caractérisation permettant de sélectionner des morceaux d'échantillons assez petits pour aller dans les cellules de pression et étant suffisamment "bons". La qualité des échantillons est avant tout estimée grâce au rapport de résis-

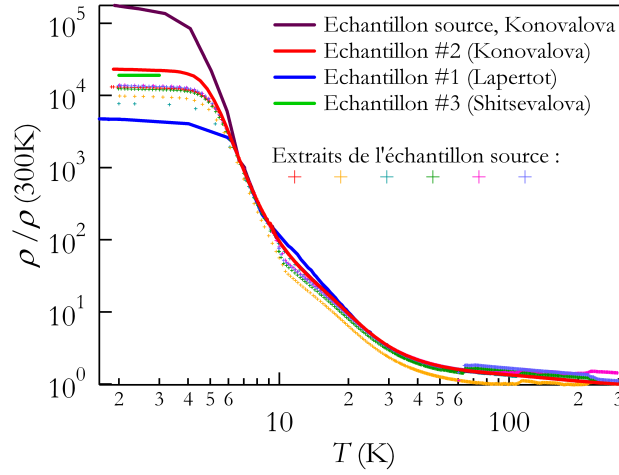


FIG. 4.7 : Comparaison des rapports de résistivité entre l’ambiante et 2 K pour les différents échantillons. La qualité des échantillons influence nettement le saut en résistivité mais pour $T > 4$ K, la courbe de résistivité semble inchangée.

échantillon	provenance	$\frac{\rho}{\rho_{300\text{ K}}}$	mesure(s) effectuée(s)
#1	Lapertot et al. (CEA Grenoble)	$< 10^4$	Bridgman, chaleur spécifique
#2	Konovalova et al. (Kiev)	$> 10^4$	Bridgman, DAC
#3	Shitsevalova et al. (Kiev)	$> 10^4$	2 cellule Bridgman mesurées par Gabani et al. [GABANI ET AL., 2003, GABANI, 2006]

TAB. 4.1 : Récapitulatif des échantillons considérés.

tivité (rapport entre la résistivité à basse température, typiquement 2 K et la résistivité à température ambiante). Nous avons finalement choisi l’échantillon #2. Au final, les échantillons #2 et #3 ont un rapport de résistivité légèrement supérieur à 10^4 ce qui est une valeur relativement élevée d’après la littérature ; le rapport de résistivité de l’échantillon #1 se trouvant être légèrement inférieur à 10^4 .

Le tableau 4.1 récapitule les propriétés et les études qui ont été effectuées sur les différents échantillons. L’échantillon #1 a été mesuré en cellule Bridgman, l’échantillon #2 a été mesuré à la fois en cellule Bridgman et dans une cellule à enclume diamant ; Ces résultats seront comparés aux résultats de Gabani et al. qui a mesuré l’échantillon #3 dans deux cellules Bridgman différentes.

La prochaine section présente le genre d’information que la résistivité peut livrer avant de regarder en détail les résultats de chaque mesure.

4.4 Principe de la mesure

Les mesures de résistivité possèdent différents niveaux d’intérêt. À l’ordre le plus bas, l’allure de la courbe de résistivité renseigne le comportement isolant (semiconducteur) ou métallique du composé à basse température. Cette mesure permet donc de suivre la transition isolant-métal de SmB_6 sous pression.

Pour quantifier le caractère conducteur ou semi conducteur de SmB_6 , les courbes de résistivité peuvent être analysées avec l'idée que le comportement semiconducteur de SmB_6 à basse pression suit une loi d'activation de type loi d'Arrhenius. C'est à dire que la conductivité électrique est thermiquement activée à travers un gap.

$$\sigma = \sigma_0 + e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}} \quad (4.1)$$

Cette équation se réécrit

$$\ln \left(\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right)^{-1} \right) = \frac{\Delta}{2k_B T} \quad (4.2)$$

Dans ce genre de schéma, il est intéressant de tracer le graphe d'Arrhenius : $\ln \left(\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right)^{-1} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$. La pente nous donne donc une estimation du gap Δ exprimé en K.

Dans le cas de SmB_6 , nous avons vu que la situation au niveau de Fermi n'est pas si claire (voir chapitre 1). Cependant, l'idée générale qui se dégage des observations expérimentales à pression ambiante est la présence d'un grand gap E_g de l'ordre de 10 ou 20 meV, dans lequel un état localisé est créé en dessous de la bande de conduction, donnant ainsi lieu à une deuxième échelle d'énergie E_d de l'ordre de quelques meV (voir figure 1.12, page 25). Dans ces conditions, le tracé d'Arrhenius n'est plus pertinent. Il devient plus judicieux de considérer l'énergie locale d'activation à une température donnée puisque ces deux gaps ne vont pas être sensibles à la même gamme de température étant donné qu'ils sont d'énergies différentes. En prenant la dérivée locale de l'expression 4.2 par rapport à $\frac{1}{T}$ on obtient le gap local. Cette analyse a d'abord été considérée par Gabani et al. [GABANI ET AL., 2003] et a mis en évidence à pression ambiante deux maximums correspondant aux deux gaps. La validité de cette hypothèse consistant à considérer deux gaps sera discutée dans la suite de la thèse. Quoi qu'il en soit, dans un premier temps, nous allons procéder systématiquement à cette analyse.

Ensuite, les mesures de résistivité peuvent nous apporter des informations sur le comportement du système à basse température. Nous verrons que le comportement de la résistivité résiduelle n'est toujours pas bien compris sous pression. Dans la phase isolante, un plateau va apparaître à basse température, mais dès que le composé devient métallique, il devrait être possible de regarder les lois de puissances pour tester la validité du modèle de liquide de Fermi. Concrètement, cette observation est difficile sur une grande gamme de température, il faut mesurer à très basse température, dans un cryostat à dilution. Au final, la mesure de résistivité doit aussi témoigner de la présence éventuelle de supraconductivité aux alentours de la pression critique.

4.5 Résultats

4.5.1 Résultats dans la cellule Bridgman

Échantillon #1

Le premier échantillon testé dans la cellule Bridgman a été synthétisé au laboratoire par Gérard Lapertot. Le résultat brut de la résistivité mesurée en fonction de la température pour quelques différentes pressions est représenté sur la figure 4.8a. La résistivité varie de façon très graduelle en échelle logarithmique, de l'ordre de la demi décade par Gigapascal. Une analyse classique de type Arrhenius est donnée dans la figure 4.8b. Après avoir effectué des régressions sur cette courbe, le gap est extrait et représenté en insert. Il semble qu'il se ferme aux alentours de 6 GPa. L'énergie locale d'activation a aussi été calculée et tracée sur la figure 4.8c. À faible pression, (0.1 GPa), la dérivée locale montre clairement la présence des deux gaps attendus et qui avaient été mis en évidence de cette façon par Gabani et al. [GABANI ET AL., 2003] mais rapidement, il devient impossible de distinguer quelque maximum local qui soit. Tant bien que mal, nous pouvons suivre ces deux maximums sous pression, et donner

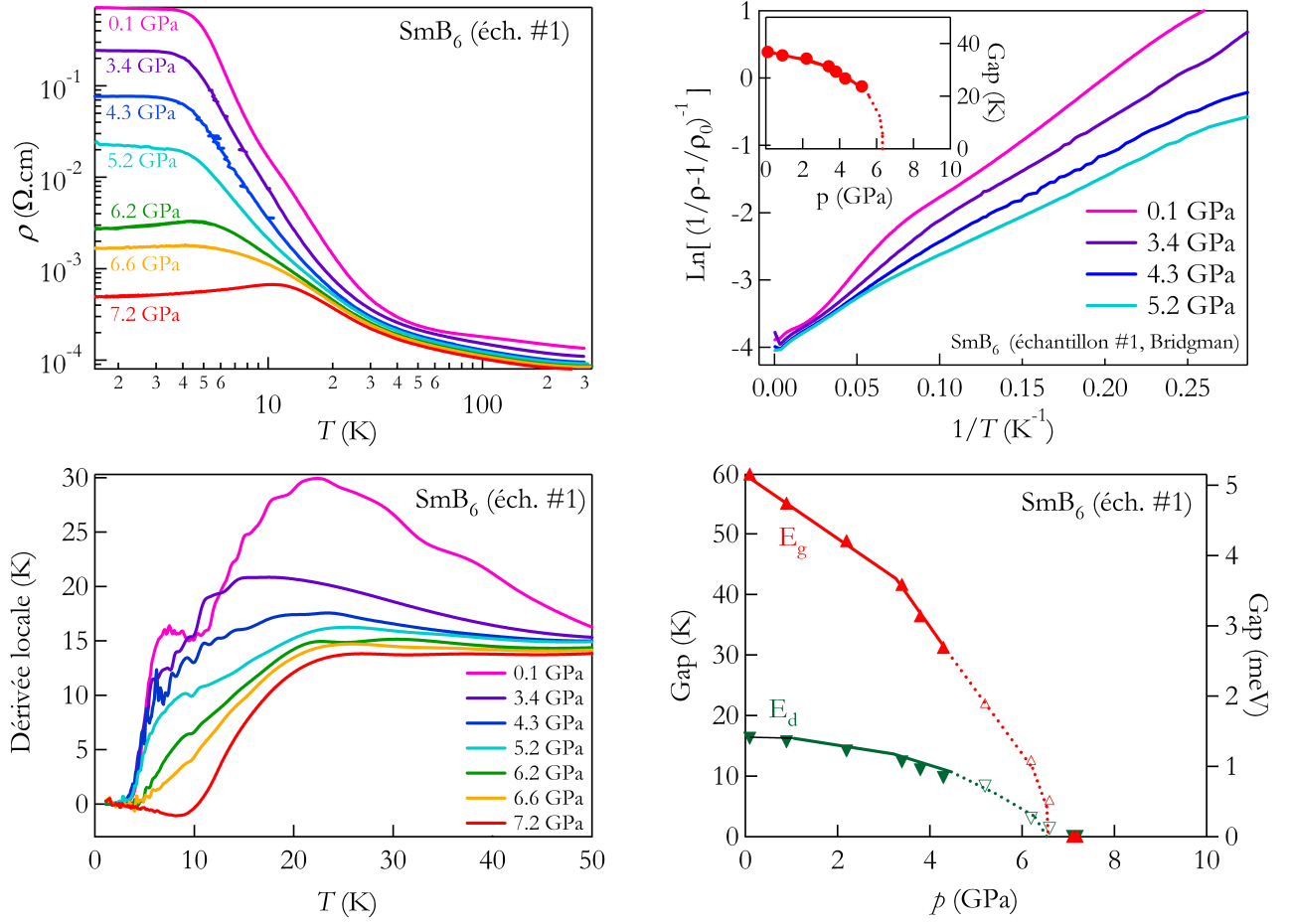


FIG. 4.8 : Résultats obtenus par mesure de résistivité sur l'échantillon #1 dans la cellule Bridgman. (a) Données brutes de résistivité en fonction de la température pour quelques pressions 0.1, 3.4, 4.3, 5.2, 6.2, 6.6 et 7.2 GPa ; (b) tracé d'Arrhenius et évolution correspondante du gap ; (c) Énergie locale d'activation (dérivée) ; (d) Estimation de l'évolution du gap en fonction de la pression déduit de la dérivée locale.

une estimation de leur devenir. Les estimations de E_g et E_d sont ainsi reportées dans la figure 4.8d. Au delà de 4 GPa environ, les symboles ont été vidés parce que la détermination des maximums locaux devient douteuse. Ceci correspond certainement au fait qu'entre 5 et 6 GPa, le composé apparaît métallique à basse température tout en continuant à présenter une forte augmentation de la résistivité par rapport à la température ambiante.

Quoi qu'il en soit, la fermeture si tardive du gap nous avait laissé imaginer que cet échantillon n'était pas assez bon. Il est amusant de noter que c'est au moins le troisième résultat à notre connaissance où le gap se ferme très tardivement mais dont les résultats n'ont jamais été publiés[GABANI, 2006, CHIAO ET AL., 1999]. Nous reparlerons de cet échantillon plus tard. Voyons désormais le deuxième échantillon mesuré dans la cellule Bridgman.

Échantillon #2

Il s'agit d'un échantillon donné par le groupe de Karol Flachbart qui avait été synthétisé par Konovalova. D'après notre caractérisation, le gros monocristal dont cet échantillon est extrait a un énorme rapport de résistivité résiduel (de l'ordre de 10^5) et le petit morceau qui a été extrait a au

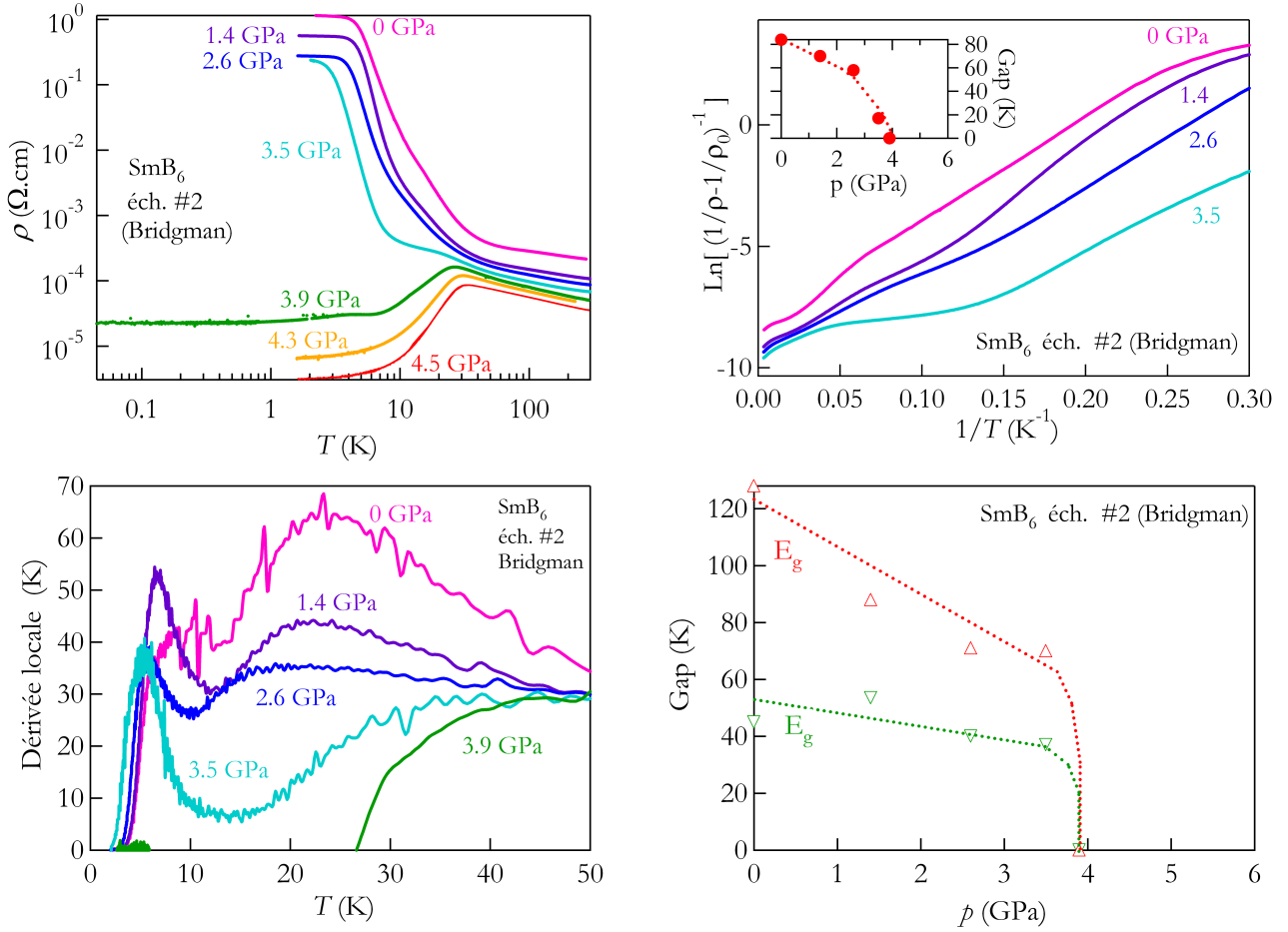


FIG. 4.9 : Résultats obtenus par mesure de résistivité sur l'échantillon 2 dans la cellule Bridgman. (a) Données brutes de résistivité en fonction de la température pour quelques pressions : 0, 1.4, 2.6, 3.5, 3.9, 4.3 et 4.5 GPa ; (b) tracé d'Arrhenius et évolution correspondante du gap dans la phase isolante ; (c) Énergie locale d'activation (dérivée) pour les mêmes pressions qu'en (a) ; (d) Estimation de l'évolution du gap en fonction de la pression déduit de la dérivée locale.

moins un rapport de l'ordre de 10^4 .

Les résultats bruts de mesure de résistivité en fonction de la température et pour des pressions croissantes sont représentées sur la figure 4.9a. Effectivement pour cet échantillon qui est réputé "meilleur", la différence dans la mesure est impressionnante puisque le composé devient métallique dès 4 GPa conformément à ce qui est plus ou moins communément admis d'après la littérature [BEILLE ET AL., 1983, MOSHCHALKOV ET AL., 1985, COOLEY ET AL., 1995a, GABANI ET AL., 2003]. La résistivité résiduelle varie de façon très brusque par rapport au premier échantillon (plus de trois ordres de grandeur en 4 kbar). Les données sont traitées afin d'obtenir, une évaluation du gap en fonction de la pression. Le graphique de type Arrhenius est représenté sur la figure 4.9b (le gap est extrait et donné en insert) et la dérivée locale est tracée sur la figure 4.9c. Les maximums locaux sont beaucoup mieux définis que pour le précédent échantillon. Conformément à l'analyse faite par Gabani, sur un échantillon très similaire, deux gaps sont observés à basse pression, puis vers 3 GPa, les deux gaps fusionnent en un seul qui prend la position du petit gap, comme si l'état localisé se collait à la bande de valence. L'évolution du gap est représentée sur la figure 4.9d. Dans tous les cas, le gap se ferme très brusquement aux alentours de 4 GPa, alors que pour la précédente mesure, non seulement le gap ne se fermait pas rapidement, mais il fallait attendre des pressions bien plus grandes.

Certes, nos deux échantillons étaient à la base très différents, et leur différence intrinsèque pourrait peut être expliquer à elle seule, les différences obtenues dans ces deux études. Mais les résultats non publiés de Slavomir Gabani effectués sur deux échantillons similaires donnant aussi des résultats très différents nous laissent croire que les conditions de mesure sous pression ne sont peut être pas si bien contrôlées. Dans tous les cas, nous avons voulu mesurer ce même échantillon numéro deux qui a un rapport de résistivité raisonnable dans une cellule à enclume diamant, c'est à dire dans les mêmes conditions de mesure que les conditions de mesure de chaleur spécifique présentées au chapitre 2.

4.5.2 Résultats dans la cellule à enclume diamant

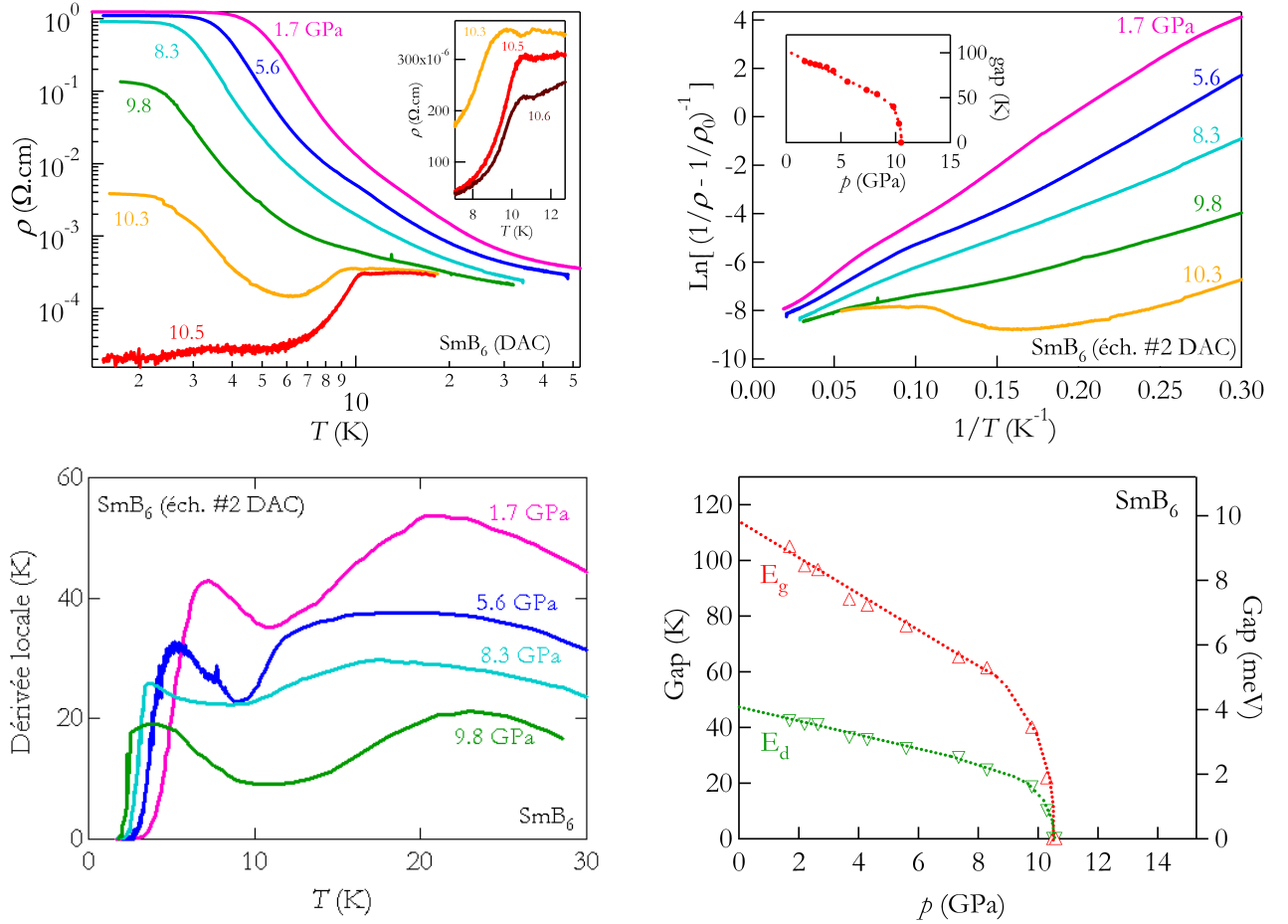


FIG. 4.10 : Résultats obtenus par mesure de résistivité sur l'échantillon 2 dans la cellule à enclume diamant. (a) Données brute de résistivité en fonction de la température pour quelques pressions : 1.7, 5.6, 8.3, 9.8, 10.3 et 10.5 GPa. En insert un zoom a été effectué pour les trois plus hautes pressions mesurées (10.3, 10.5 et 10.6 GPa) au niveau de l'anomalie magnétique ; (b) tracé d'Arrhenius et évolution correspondante du gap dans la phase isolante ; (c) Énergie locale d'activation (dérivée) pour les mêmes pressions qu'en (a) ; (d) Estimation de l'évolution du gap en fonction de la pression déduit de la dérivée locale.

Le même appareillage de changement de pression à froid a été utilisé. Le système de mesure a été adapté et les résultats bruts de mesure de résistivité ont été représentés sur la figure 4.10a. Les mesures sont presque choquantes puisqu'il faut attendre 10 GPa pour fermer le gap et obtenir une phase métallique. En effet, la variation entre 0 et 8 GPa change significativement la loi d'activation mais laisse quasi inchangée la résistivité résiduelle. L'autre observation intéressante est l'observation, pour la première fois sur une courbe de résistivité, d'une anomalie liée à l'ordre magnétique. En effet,

la figure 4.10a montre en insert un zoom sur les trois plus hautes pressions mesurées où une anomalie est observée aux alentours de 11 K ; coïncidant parfaitement avec les valeurs trouvées précédemment par chaleur spécifique et NFS (voir chapitre 2).

Pour cette cellule, nous procédons de la même façon, nous traçons à la fois le graphe d'Arrhenius (figure 4.10b) et la dérivée locale (figure 4.10c) afin d'estimer la variation du gap avec la pression. Là encore, à basse pression, il est possible de distinguer deux maximums locaux, puis, pour une pression supérieure à 8 GPa, les deux maximums locaux semblent fusionner et seul le premier reste alors visible. Sur le tracé d'Arrhenius, la même chose est observée puisque les premières pressions ne sont pas si linéaires. Il semble en effet qu'une simple loi d'activation à un gap soit valide. Une compilation des analyses de ces deux graphes est reportée dans l'insert de la figure 4.10b et dans la figure 4.10d où il est clairement indiqué que le gap se ferme aux alentours de 10 GPa. Le nouvel effet mesuré dans la cellule diamant est la remarquable stabilité de la résistivité résiduelle en pression, à basse pression. Alors que le gap commence à décroître légèrement, la résistivité résiduelle ne bouge pas jusque 8 GPa environ.

4.6 Discussion

4.6.1 Qualité des échantillons, qualité de la mesure

En se basant sur le critère du rapport de résistivité des échantillons pour estimer la qualité de celui-ci, les deux échantillons mesurés 1 et 2 avaient un rapport de l'ordre de 10^4 ce qui est tout à fait correct. Mais la grande leçon de nos expériences est certainement que SmB_6 est plus sensible à la pression et aux inhomogénéités de pression qu'aux éventuelles impuretés présentes dans le composé. Pour argumenter cette opinion, nous avons réalisé une compilation des résultats obtenus soit par notre groupe (résultats présentés ici) soit par nos collaborateurs de Kosice (Groupe de K. Flachbart, Slovaquie). Cette compilation est présentée figure 4.11. Elle représente l'évolution sous pression du gap et de la résistivité résiduelle ; ces deux grandeurs sont ensuite représentées l'une par rapport à l'autre.

Dans notre justification, le premier argument est l'observation sur la figure 4.11 d'une différence nette entre toutes les mesures de type "Bridgman" où le gap ainsi que la résistivité résiduelle décroît fortement dans une gamme de pression relativement raisonnable (4-8 GPa), et la mesure de type "Cellule à enclume diamant" où le gap ainsi que la résistivité résiduelle ne décroît pas avant 10 GPa. Bien sûr, le fait d'avoir mesuré deux fois le même échantillon (#2) avec deux cellules de pression différentes ajoute de la validité à cette hypothèse et nous permet d'expliquer la variabilité des résultats obtenus dans la littérature dans les cellules de type Bridgman. En effet, quand bien même les utilisateurs méticuleux de cellule Bridgman prétendent que l'hydrostaticité n'est pas si mauvaise (un gradient de quelques kilobars dans la plupart des cas), lorsque la pression augmente, les déviations peuvent atteindre facilement plusieurs kilobars [JACCARD ET AL., 1998, WILHELM ET AL., 1999]. Ceci doit inévitablement dépendre de la qualité du montage. Les problèmes principaux de la cellule Bridgman étant des problèmes de gradients locaux de pression induit dans la cellule, c'est pour une transition de type métal-isolant qu'ils vont devenir importants puisque si l'échantillon transite localement, la réponse (conduction électrique) peut devenir macroscopique trop tôt en pression alors que l'échantillon n'a pas encore transité globalement.

Un autre argument pour attaquer la fiabilité des cellules Bridgman dans le problème de la non reproductibilité des mesures de transport sont les mesures effectuées par Gabani et al. sur le même échantillon dans deux cellules Bridgman différentes. En comparant les quatre mesures des cellules Bridgman, la figure 4.11 montre bien que la première série de Gabani est plus proche des expériences réalisées sur l'échantillon #2 que la deuxième série de mesure sur le même échantillon ; cette même série est aussi plus proche des expériences réalisées sur l'échantillon #1. Dans le même temps, pour un même échantillon, les évolutions de $\rho_0(p)$ sont tout à fait cohérentes. En effet, la figure 4.11b montre

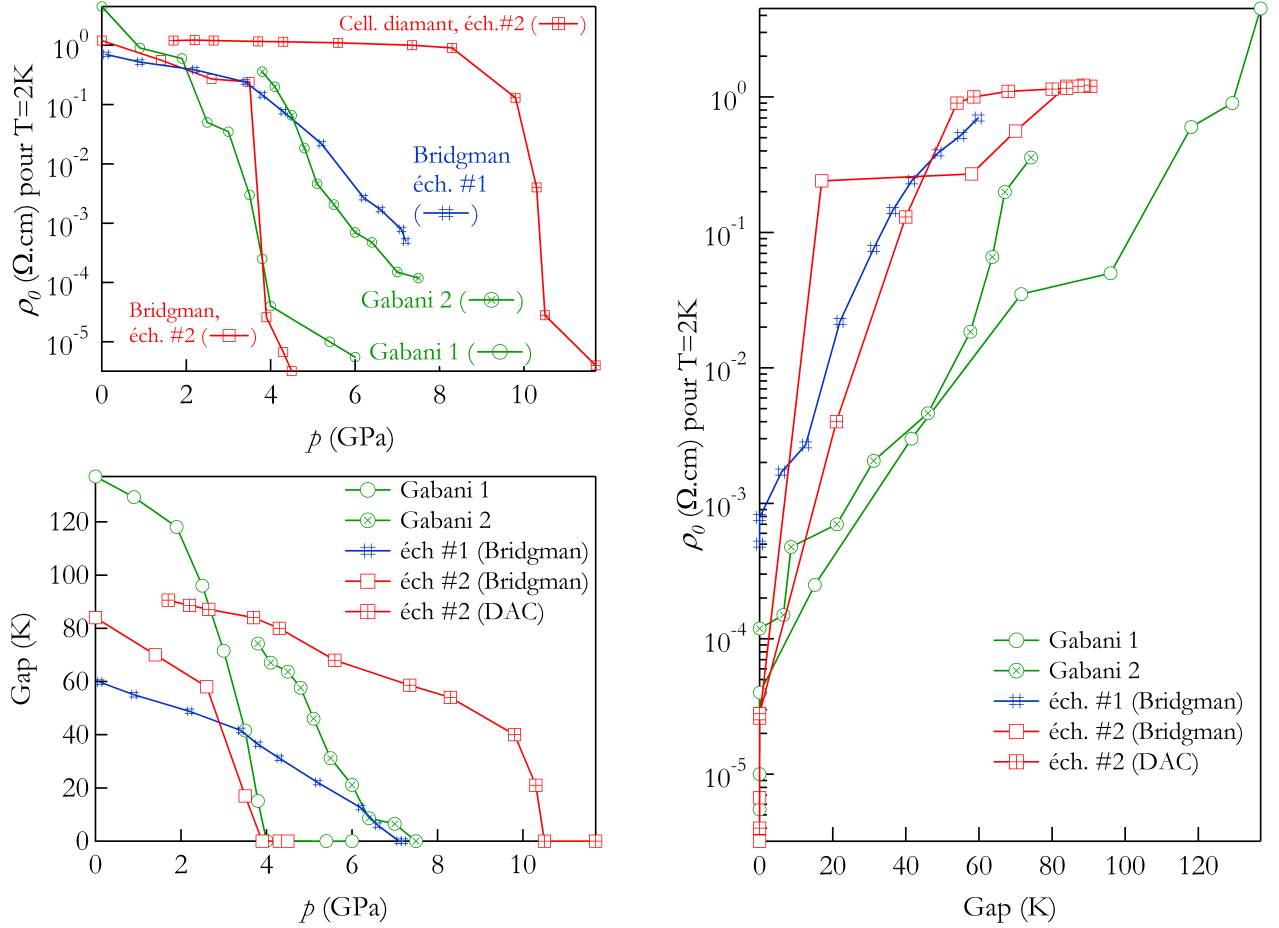


FIG. 4.11 : À gauche, la variation du gap d'activation et de la résistivité résiduelle prise à 2 K est représentée en fonction de la pression pour différents échantillons de SmB_6 . À droite, la variation de la résistivité résiduelle est représentée en fonction du gap d'activation pour les mêmes échantillons. En bleu est représenté l'échantillon mesuré et synthétisé au laboratoire (éch. 1). Les échantillons représentés en rouge, qui ont été mesurés dans le laboratoire en cellule bridgman (carrés) et en cellule diamant (croix dans carrés) proviennent du même échantillon synthétisé par Konovalova et al. (éch. 2). Enfin, les échantillons mesurés par Gabani et al. (en vert) proviennent du même échantillon synthétisé par Shitsevalova et al.

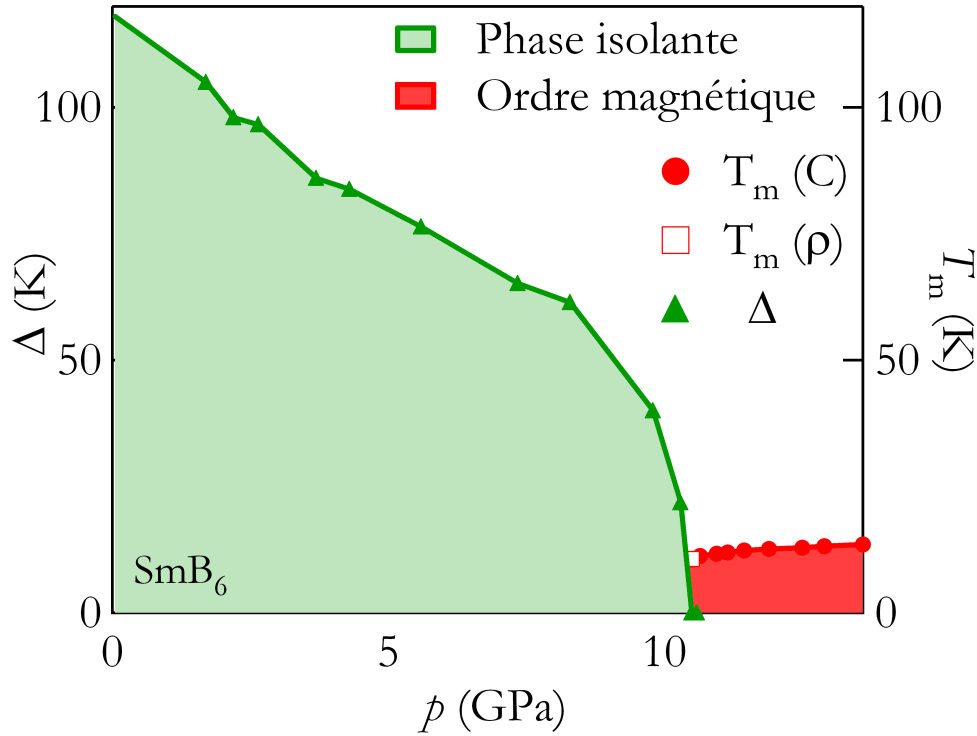


FIG. 4.12 : *Diagramme de phase pour le composé SmB_6 réalisé à partir des mesures de résistivité et de chaleur spécifique*

bien que chaque couleur (représentant chacune un échantillon différent) a des comportements similaires quelle que soit la série de mesure effectuée. Ceci est un point important indiquant que la condition de mesure influence la dépendance en pression mais que le lien entre le gap et la résistivité résiduelle reste intrinsèque à l'échantillon.

Finalement, la raison pour laquelle nous faisons si confiance aux mesures effectuées dans la cellule à enclume diamant (autre que l'hydrostaticité excellente qui a été établie [THOMASSON, 2004]) est l'observation des anomalies magnétiques à partir de 10 GPa (figure 4.10). Ceci n'avait jamais été observé dans les cellules Bridgman, ce qui a tendance à prouver que les conditions de mesure dans la cellule diamant sont bien meilleures. De plus, les anomalies magnétiques trouvées aux alentours de 11 K et 10 GPa correspondent parfaitement aux premières anomalies magnétiques trouvées par chaleur spécifique (voir chapitre 2).

Une deuxième série de mesure a été effectuée ultérieurement dans une autre cellule à enclume diamant sur un échantillon du même lot (#2). Les résultats sont bien reproduits : la transition vers un état métallique et magnétique n'est pas observée avant 9.5 GPa environ. Pour ne pas surcharger encore ce chapitre de graphiques, les résultats de la deuxième cellule diamant sont reportés en annexe. Toujours est-il que ceci est un argument de plus concernant la fiabilité des résultats obtenus en cellule diamant par rapport aux précédentes mesures en Bridgman ; c'est pourquoi dans la suite de la discussion, nous allons nous concentrer sur les mesures réalisées avec la cellule diamant.

4.6.2 Diagramme de phase

Mise en relation avec le magnétisme

Les mesures réalisées dans la cellule diamant permettent de proposer un diagramme de phase cohérent. Il est représenté sur la figure 4.12. Le gap qui est représenté est le grand gap E_g . Il représente la phase isolante. Les anomalies magnétiques détectées à haute pression ont été indiquées sur le diagramme de phase. Les précédentes anomalies magnétiques de chaleur spécifique mesurées (voir chapitre 2, page 54) ont été ajoutées pour compléter le diagramme jusqu'à plus haute pression. Les températures d'ordre trouvées correspondent parfaitement. Et comme le montre la courbe mesurée à 10.3 GPa qui contient à la fois l'anomalie magnétique et un comportement de type isolant, l'apparition du magnétisme coïncide avec la fermeture du gap.

Analogie avec le composé SmS

Cette mesure relance le débat sur l'analogie des deux composés SmS et SmB_6 . En effet, d'après tous les travaux précédents, il y avait une grande gamme de pression pour SmB_6 où le composé ne devait être ni isolant ni magnétique (typiquement entre 4-5 et 8-9 GPa). Ainsi la physique semblait très différente entre SmS et SmB_6 . Ceci avait déjà été mis en relation à des différences fondamentales dans le diagramme de bande, liées à des différences de symétrie (voir chapitre 6, page 119). Au contraire, nos dernières mesures tendent à prouver que les physiques des deux systèmes de Samarium sont beaucoup plus proches que ce qui avait été imaginé.

Rappelons nous que pour le composé SmS, l'apparition du magnétisme a été découverte à l'endroit même où le gap se ferme. Les courbes de résistivité mesurées sur SmS ne montrent pas d'anomalie magnétique même si un maximum de la résistivité pourrait être lié à la température de Néel [HAGA ET AL., 2004]. D'un autre côté, des mesures récentes de dilatation thermique sous pression [MATSUBAYASHI ET AL., 2004, IMURA ET AL., 2006] ont mis en évidence la coexistence de la disparition du gap et de l'apparition du magnétisme. En effet, la figure 4.13 montre les résultats de ces mesures. Les anomalies négatives dans la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique α sont obtenues avec une anomalie de type Schottky, elles correspondent au gap qui se ferme sous pression. En fait, l'anomalie est liée à $\frac{d\Delta}{dp}$ c'est pourquoi elle est négative. Les fortes anomalies positives à haute pression, correspondent, elles, à l'apparition de la phase magnétique sous pression.

Ces mesures ont permis de retracer plus précisément le diagramme de phase de SmS à proximité de la pression critique (voir figure 4.14). Le problème de la technique est qu'une hystérésis a été obtenue lors de la mesure et que les points expérimentaux sont différents à la montée et à la descente en pression (d'où les symboles pleins et vides). Les températures d'ordre données par les mesures de chaleur spécifique ont aussi été ajoutées ; mais dans ce cas là, les symboles vides représentent les anomalies larges qui sont observées à basse pression. La présence de ces anomalies jusqu'à si basse pression n'est pas claire. mais après 2 GPa, les valeurs trouvées par les deux techniques correspondent bien. L'explication de ces larges anomalies par un ordre à courte distance n'est pas crédible puisque la chaleur spécifique est moins sensible aux corrélations magnétiques que la technique de NFS. En effet, les constantes de temps mises en jeu dans l'expérience de NFS sont beaucoup plus faibles que dans les autres types d'expériences. Et pourtant l'expérience de NFS ne détecte aucune corrélation avant 2 GPa, mais cependant voit le magnétisme beaucoup plus haut en température dans la phase magnétique (voir chapitre 3, le diagramme de phase page 61) ; l'explication la plus tentante pour les larges anomalies de chaleur spécifique détectées avant 2 GPa reste donc l'observation d'un mélange de phase dû à la transition du premier ordre.

Dans tous les cas, à la fois les mesures de dilatation thermique pour SmS, et nos mesures de résistivité pour SmB_6 , montrent que dans ces deux composés, il y a réellement coexistence de la phase isolante

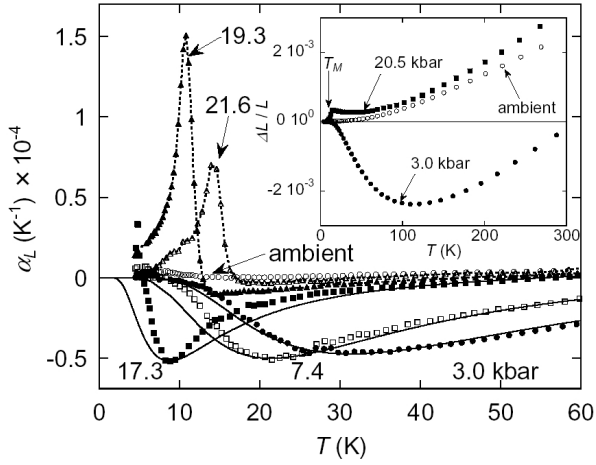


FIG. 4.13 : Mesure de dilatation thermique d'après [IMURA ET AL., 2006]. Le coefficient de dilatation thermique est représenté en fonction de la température pour quelques pressions. Une ligne continue montre pour chaque pression le fit obtenu avec une anomalie de type Schottky. Les anomalies très piquées à 19.3 et 21.6 GPa représentent l'apparition de l'ordre magnétique.

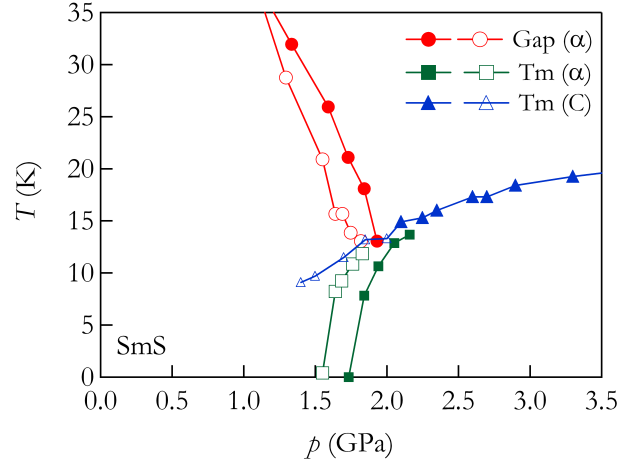


FIG. 4.14 : Diagramme de phase déduit des mesures de dilatation thermique (les symboles vides et pleins représentent respectivement les mesures réalisées à la montée et à la descente en pression). Les mesures de chaleur spécifique ont été ajoutées en bleu. les symboles vides représentent les larges anomalies obtenues à basse pression alors que les symboles pleins représentent de fines anomalies (Voir page 60 du chapitre 3).

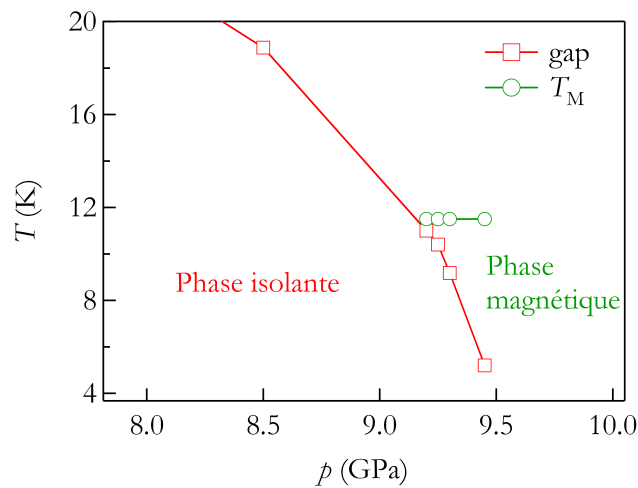


FIG. 4.15 : Diagramme de phase de SmB_6 : zoom aux alentours de la pression critique d'après notre seconde mesure en cellule à enclume diamant. Voir annexe pour le détail des mesures

avec la phase magnétique aux alentours de la pression critique. La figure 4.15 représente un zoom du diagramme de phase de SmB_6 obtenu d'après notre deuxième série de mesures de résistivité dans la cellule diamant. Les mesures ont été réalisées de façon plus précise aux alentours de la pression critique, et il est clair désormais que dans SmB_6 , tout comme dans SmS , l'ordre magnétique apparaît lorsque le gap devient inférieur à une énergie caractéristique correspondant à la température d'ordre.

Même si dans les deux composés, il y a coexistence des deux phases sur une petite gamme de pression, avec coïncidence globale d'apparition du magnétisme et de la phase métallique, il y a cependant une différence importante entre les deux comportements : Dans le cas de SmB_6 , la température d'ordre est plus forte que le gap, alors que dans SmS , c'était le gap qui restait supérieur à la température d'ordre. Pour dire les choses autrement, dans le cas de SmS , c'est la phase magnétique qui se glisse en dessous de la phase isolante, alors que dans le cas de SmB_6 ce serait plutôt la phase isolante qui se glisse sous la phase magnétique.

Région de transition

Aux alentours de la pression critique, et spécialement quand SmB_6 devient métallique, il serait intéressant de regarder précisément la dépendance en température de la résistivité pour observer ou non des lois de puissance. À ce stade, les courbes de résistivité n'ont pas été mesurées dans une gamme de température suffisamment grande pour donner un résultat significatif. En effet, la figure 4.10a montre que le comportement à basse température n'est pas si simple : une légère bosse apparaît aux alentours de 3 K. Pour regarder des lois de puissances sur cette courbe, il faudra mesurer bien en dessous de 3 K.

4.6.3 Comportement de la résistivité résiduelle

Le plateau de résistivité

Un aspect cependant très intéressant à discuter, est le comportement de la résistivité à basse température de façon générale, et sa variation sous pression en particulier. En introduction (chapitre 1, page 25), nous avons vu que l'origine du plateau de résistivité n'est pas très bien comprise. Les théories excitoniques n'ont pas été développées suffisamment pour pouvoir quantifier cette évolution sous pression. Il semble cependant que l'augmentation de la valence du Samarium sous pression soit l'élément clef. Avec l'augmentation de la valence, découle une diminution des éléments de matrice correspondant au couplage électron-exciton et donc une diminution de l'énergie de "liaison" de l'électron auto piégé. D'un autre point de vue, la résistivité résiduelle peut être liée à l'intégrale de hopping T_{mn} et au recouvrement entre les nuages de fluctuation de valence (Φ_{mn}) entre deux sites voisins du cristal m et n :

$$\rho_0^{-1} \sim T_{mn} \Phi_{mn} \quad (4.3)$$

Puisque T_{mn} et Φ_{mn} dépendent de façon exponentielle de la distance inter site, il est naturel de s'attendre à une forte variation de la résistivité avec la pression.

ρ_0 , gap et magnétisme

D'un côté, il est très intéressant de relier cette résistivité résiduelle qui chute de plusieurs ordres de grandeur avec l'apparition du magnétisme. Nous verrons dans le chapitre 6 qu'en considérant la fraction magnétique estimée d'après les mesures de NFS et la chute de la résistivité résiduelle, la coïncidence est bien établie entre les deux phénomènes d'apparition du magnétisme et de la phase métallique.

D'un autre côté, la figure 4.11 nous avait montré que la résistivité résiduelle est intrinsèquement liée à la valeur du gap pour un échantillon donné. Ceci dit, il n'est pas clairement établi que les deux gaps observés ne soient pas une manifestation d'un seul gap qui serait très anisotrope. L'extrême sensibilité

de SmB_6 aux conditions de mesures pourrait être un indice de ce phénomène. Par la suite, afin de regarder l'anisotropie du système nous avons réalisé des mesures de résistivité sous contraintes uniaxiales dans certaines directions privilégiées du cristal. Cela constitue l'essentiel du prochain chapitre.

Chapitre 5

Mise en évidence d'anisotropie dans SmB_6

Sommaire

5.1	Motivations	91
5.1.1	Anisotropie dans un cristal cubique	92
5.1.2	Mesures macroscopiques	92
5.1.3	Mesures microscopiques	92
5.2	Détails expérimentaux	95
5.2.1	Échantillons	95
5.2.2	Montage	96
5.2.3	Application de force	96
5.3	Caractérisation des échantillons - problèmes expérimentaux	97
5.3.1	Chaleur spécifique	97
5.3.2	Rapport de résistivité	97
5.4	Résultats	98
5.5	Discussion	101
5.5.1	Résistivité résiduelle et gap	101
5.5.2	Explications théoriques	103

Les expériences de transport réalisées dans des cellules diamant ont apporté de nouveaux résultats concernant la localisation de la transition isolant-métal dans SmB_6 .

Ceci a été expliqué dans le chapitre précédent comme une manifestation de l'extrême sensibilité de ce composé aux conditions expérimentales de mesures, et en particulier à l'hydrostaticité du milieu. C'est pourquoi, afin d'explorer plus en détail cet aspect, nous avons réalisé des mesures de résistivité sous contrainte uniaxiale.

Dans un premier temps, nous détaillons rapidement les motivations de ce travail en précisant notamment les précédentes études évoquant déjà des effets d'anisotropie dans SmB_6 . Puis nous présentons les détails expérimentaux ainsi que les résultats obtenus. Enfin une brève discussion introduit quelques nouvelles idées pouvant expliquer cette anisotropie. La discussion plus générale sera présentée dans le chapitre suivant.

5.1 Motivations

La première motivation est donc l'idée simple que les différences de résultats obtenus avec les différentes cellules Bridgman sont directement liées à des gradients de pression dans la cellule. Ainsi,

si des petits gradients de pression dans l'une ou l'autre direction cristallographique peuvent provoquer des différences importantes dans le comportement de la conduction du composé, c'est que celui-ci doit être très sensible.

Voyons tout d'abord comment un cristal cubique peut présenter de l'anisotropie, puis regardons les premiers indices de l'anisotropie de SmB_6 vus à la fois par mesures macroscopiques et microscopiques.

5.1.1 Anisotropie dans un cristal cubique

La symétrie cubique est la symétrie qui induit le plus difficilement de l'anisotropie en général. Par exemple, en l'absence de champ extérieur, le tenseur de conductivité $\bar{\sigma}$ est diagonal. Si \vec{j} est la densité de courant et \vec{E} le champ électrique, la relation $\vec{j} = \bar{\sigma}\vec{E}$ s'écrit [ASHCROFT et MERMIN, 1976] :

$$\vec{j} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} \vec{E} \quad (5.1)$$

En effet, les directions $x = \langle 100 \rangle$, $y = \langle 010 \rangle$ et $z = \langle 001 \rangle$ sont équivalentes. L'anisotropie que nous recherchons se trouve entre les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ mais si la symétrie du cristal n'est pas rompue, les conductivités dans ces directions peuvent s'exprimer en tant que combinaisons linéaires des trois directions x , y et z . L'anisotropie dans la conductivité électrique n'est donc pas possible sans un champ de contrainte modifiant la symétrie du cristal.

Cependant, lorsqu'un champ de contrainte est appliqué au cristal, comme un champ magnétique, ou un gradient de température, des phénomènes anisotropes peuvent apparaître selon les directions principales $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ qui ne sont pas équivalentes.

5.1.2 Mesures macroscopiques

Une étude précédente [SLUCHANKO ET AL., 2001] avait déjà pointé la présence éventuelle d'anisotropie dans le composé SmB_6 . Le point le plus surprenant de cette étude est que la résistivité de SmB_6 mesurée selon deux directions cristallographiques différentes ($\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$) s'est révélée légèrement différente, dans une faible gamme de température entre 5 et 12 K. Cet effet, d'après ce que nous venons de raconter dans le paragraphe précédent, ne peut s'expliquer que par la rupture locale de la symétrie cubique.

Les résultats principaux de cette étude sont représentés dans la figure 5.1. L'encart (a) met en évidence les différences dans les courbes de résistivité : en interpolant les courbes, le gap d'activation E_{ex} correspondant à l'écart d'énergie entre la bande de conduction et le niveau excitonique varie de 41 K à 62 K selon la direction cristallographique de mesure. La mesure de la résistance de Hall (encart (b)) permet de confirmer ces valeurs pour le gap d'activation même si l'encart (c) montre que le pouvoir thermoélectrique est moins sensible à la différence des axes cristallographiques choisis. En effet, le gap déduit de ces mesures est inférieur (33 K) et ne dépend pas de la direction de mesure. Un effet clair d'anisotropie a tout de même été observé entre la direction $\langle 100 \rangle$ et la direction $\langle 110 \rangle$. Ces résultats sont à mettre en relation avec les mesures microscopiques qui avait déjà détecté un signe d'anisotropie dans SmB_6 .

5.1.3 Mesures microscopiques

Diffusion neutronique

Le travail de référence qui a relancé le débat sur SmB_6 en indiquant pour la première fois un effet d'anisotropie entre certaines directions cristallographiques du cristal a été une série de mesures de

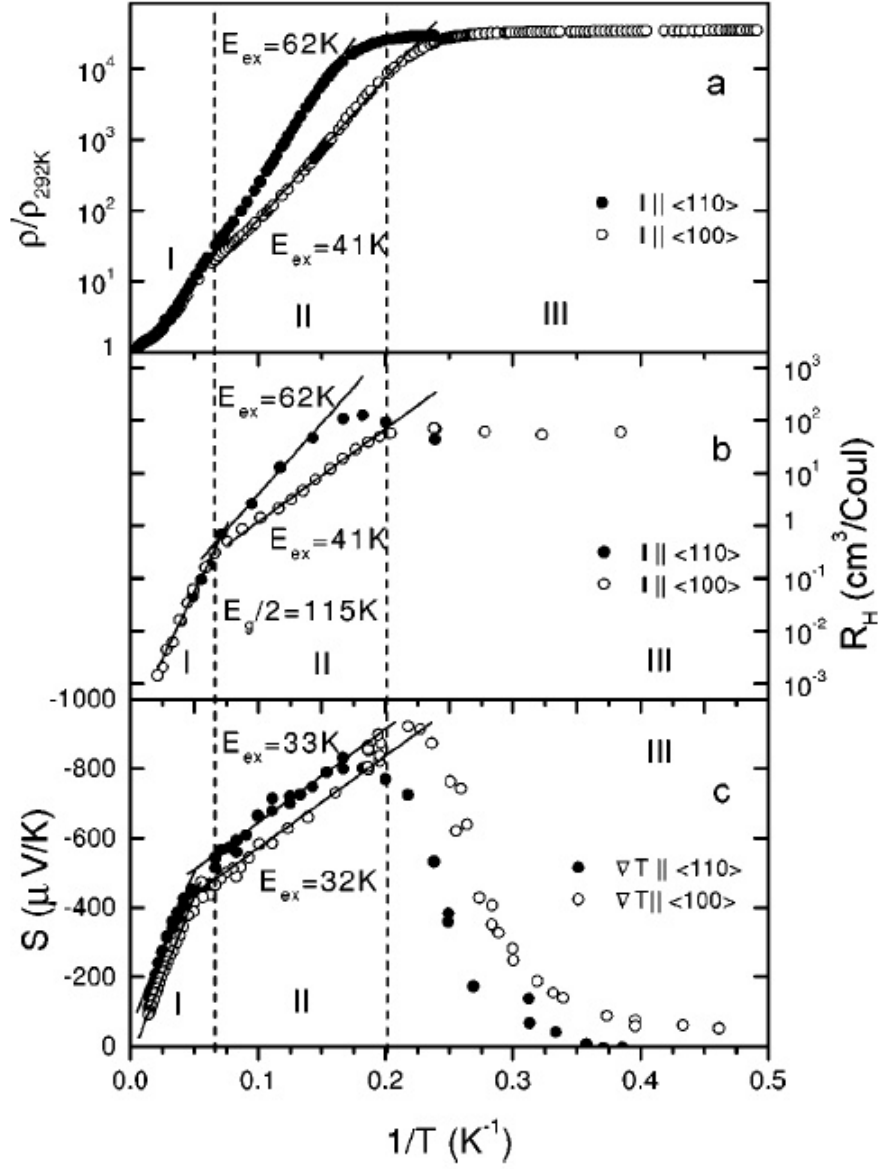
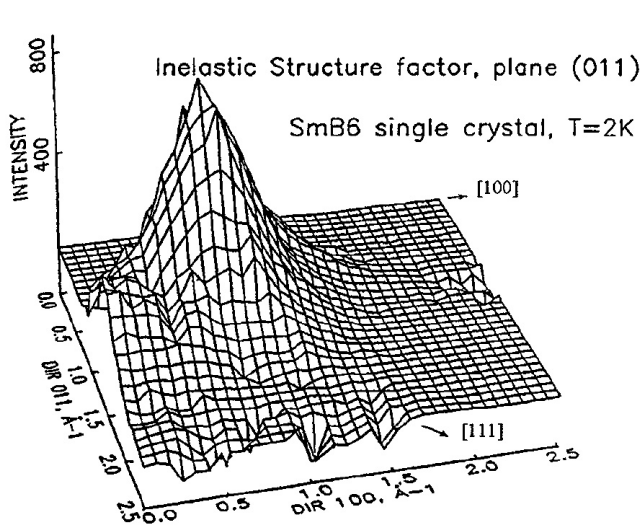
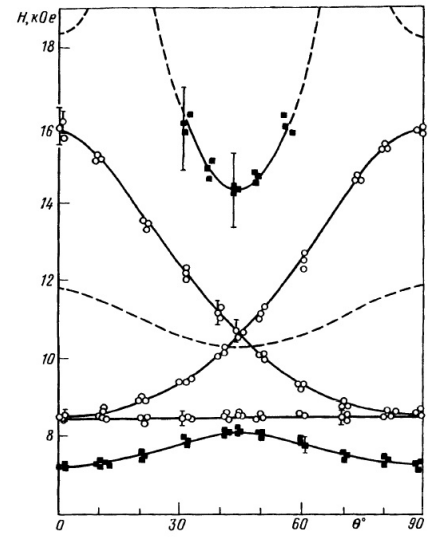


FIG. 5.1 : Mesures macroscopiques comparées dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ d'après [SLUCHANKO ET AL., 2001]. À gauche, les dépendances en température de la résistivité normalisée $\frac{\rho(T)}{\rho(292\text{ K})}$ (a), du coefficient $R_H(T)$ (b) et du pouvoir thermoélectrique $S(T)$ (c); à droite, la dépendance en champ magnétique de la magnétorésistance à champ fixe et direction du courant variable (a) ou inversement (b).



(a) Mesures de diffusion neutronique d'après [ALEKSEEV ET AL., 1997]. Profil en \vec{Q} de l'intensité intégrée de l'excitation de basse énergie (pic en fonction de l'énergie de transfert observé à environ 14 meV). Les trois directions particulières $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ étant dans le plan de diffusion (011).



(b) Résultats d'une expérience de Résonance de spin électronique (ESR), d'après [AL'TSHULER et BRESLER, 1997]. La position (exprimée en champ magnétique) des lignes de résonance est représentée en fonction de l'angle du champ magnétique par rapport à la direction $\langle 001 \rangle$ dans le plan (100). Les carrés pleins représentent les lignes du quadruplet Γ_8 et les cercles vides représentent les doublets Γ_6 .

FIG. 5.2 : Mesures microscopiques sur SmB_6 : Neutrons et ESR

diffusions neutroniques [ALEKSEEV ET AL., 1995]. Dans le premier chapitre, nous avons déjà décrit cette nouvelle excitation que les neutrons ont mis en évidence. Il s'agit d'une excitation différente des transitions de spin orbite qui sont aussi visibles en neutrons mais à plus haute énergie. De façon simple, cette excitation est mise en relation avec les fluctuations de valence dans SmB_6 et d'après la théorie de Kikoin [SLUCHANKO ET AL., 2000], [KIKOIN et MISHCHENKO, 1995], [CURNOE et KIKOIN, 2000a] et [CURNOE et KIKOIN, 2000b], avec la création d'un complexe excitonique

En regardant à nouveau cette expérience, une anisotropie dans le comportement de cette excitation a été clairement mise en évidence. La figure 5.2(a) explicite en détail les variations de l'intensité détectée pour cette excitation de faible énergie en fonction du vecteur de diffusion. Il s'agit d'une reconstruction en trois dimensions représentant l'intensité intégrée en fonction de l'énergie de transfert du pic à 14 meV pour chaque valeur de \vec{Q} , choisie dans le plan (011) où les trois directions privilégiées peuvent être situées. De façon claire, l'intensité est très forte selon la direction $\langle 111 \rangle$, elle est plus faible selon la direction $\langle 110 \rangle$ et disparaît presque pour la direction $\langle 100 \rangle$.

Résonance de spin électronique (ESR)

Une autre technique microscopique a confirmé la présence d'une telle anisotropie dans SmB_6 , il s'agit de la résonance de spin électronique [AL'TSHULER et BRESLER, 1997, AL'TSHULER et BRESLER, 2003]. Cette technique est analogue à la résonance magnétique nucléaire (RMN ou NMR) ; ce ne sont pas les noyaux atomiques, mais les électrons non appariés qui sont excités.

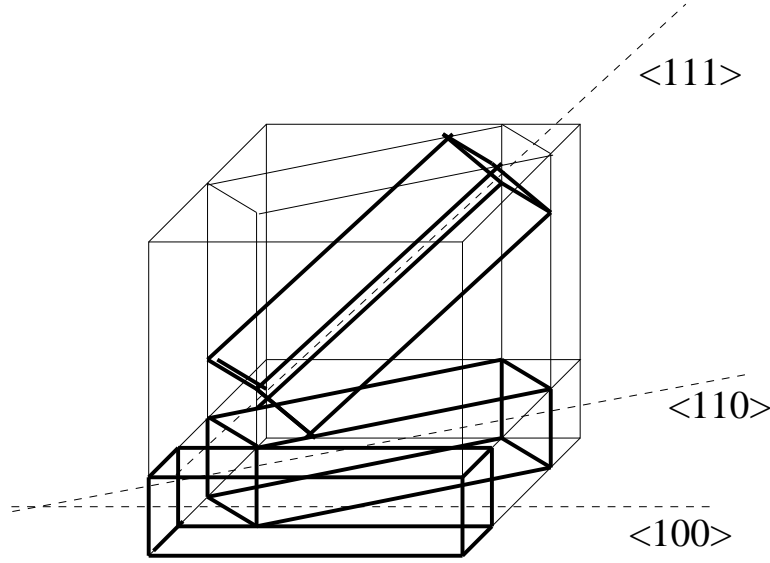


FIG. 5.3 : Représentation schématique du cube source dont les trois allumettes selon les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ sont extraites.

La figure 5.2(b) représente les résultats des mesures de ESR lorsque l'orientation du champ magnétique varie dans le plan (100). La symétrie cubique induit la présence du quadruplet Γ_8 . D'un autre côté, la symétrie cubique peut être vue comme une symétrie de type orthorhombique dégénérée trois fois, c'est pourquoi il y a trois doublets Γ_6 qui sont aussi considérés.

Le résultat à retenir est que la variation la plus importante des lignes de résonance se trouvent aux alentours de 45° . Elle représente la direction qui est dans le plan qui contient la direction (111). Cette observation est un élément de plus parmi les indicateurs d'une anisotropie dans SmB_6 .

Avec tous ces éléments, il nous a paru naturel de regarder comment l'application d'un gradient très anisotrope, mais contrôlé peut faire évoluer le système.

5.2 Détails expérimentaux

5.2.1 Échantillons

Pour réaliser des expériences de mesures de résistivité sous contrainte uniaxiale, il était nécessaire de disposer de gros cristaux de SmB_6 . Un gros monocristal nous a été fourni par S. Kunii du département de physique de l'université de Tohoku à Sendai, Japon. Cet échantillon a été synthétisé sous haute pression, afin d'obtenir un monocristal de l'ordre de plusieurs dizaines de millimètres cube.

Cet échantillon source a ensuite été taillé de telle façon à extraire trois allumettes selon les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Pour ce faire, nous avons utilisé une scie à fil reliée à un dispositif de rayons X de type Laue : l'échantillon est d'abord placé sur une tête goniométrique qui est installée dans le diffractomètre. Un premier cliché de rayons X permet de déterminer l'orientation du cristal. Après ajustement, un second cliché permet ensuite de vérifier que l'alignement souhaité est bien obtenu. Enfin, la tête goniométrique s'adapte sur la scie à fil qui permet de découper deux faces parallèles perpendiculairement à l'orientation du cristal. La figure 5.3 représente les trois allumettes qui ont été taillées dans le cristal source de cette façon.

Typiquement, les allumettes ainsi taillées mesurent $1.5 \times 1.5 \times 3 \text{ mm}^3$.

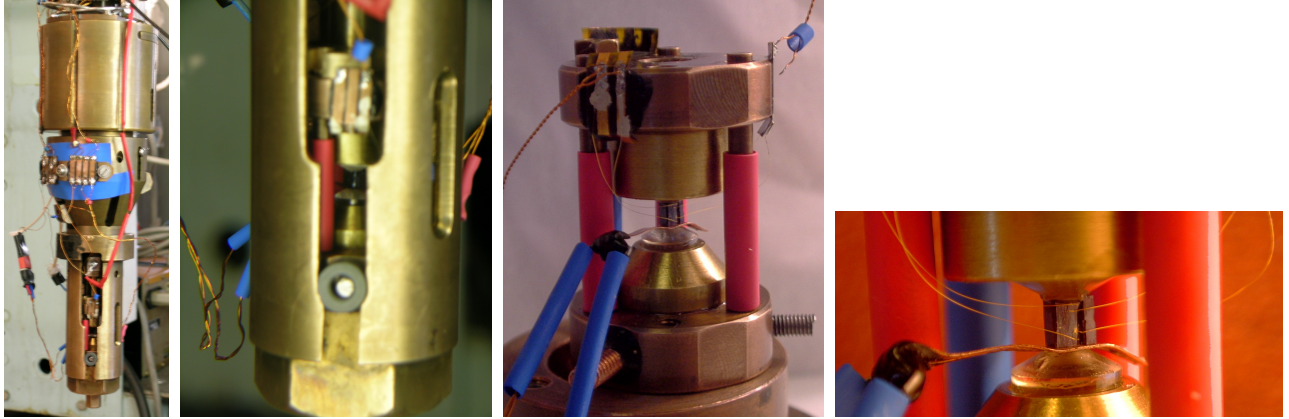


FIG. 5.4 : *Photos du dispositif expérimental d'application de contrainte uniaxiale. La première photo montre la cellule installée à l'intérieur du calorimètre (zoom sur la deuxième photo); la troisième photo montre en détail le montage de l'échantillon dans la cellule (zoom sur la quatrième photo)*

5.2.2 Montage

Pour mesurer ces allumettes, le dispositif d'application de force à froid qui avait été utilisé précédemment pour les mesures de chaleur spécifique (chapitre 2 et 3) et de résistivité (chapitre 4) dans les cellules à enclume diamant a été légèrement modifié. La cellule utilisée dans ce cas, est une cellule de type cellule plateau. Il s'agit tout simplement de deux plateaux d'alumine qui viennent serrer mécaniquement l'échantillon.

Quatre fils d'or de $25\mu\text{m}$ de diamètre ont été soudés sur l'échantillon pour mesurer la résistivité par une méthode type quatre points. La cellule de type plateau est ensuite installée dans le dispositif de façon semblable à la cellule diamant dans les autres expériences. La figure 5.4 montre successivement une vue globale du calorimètre, avec un zoom au niveau de la cellule, puis une vue de la cellule avec un zoom au niveau de l'échantillon.

5.2.3 Application de force

La grande différence avec les mesures dans les cellules à enclume diamant, est que ce type de cellule (plateau) ne permet pas de mesurer directement la pression comme cela était le cas dans les cellules diamant grâce à la luminescence du rubis (voir chapitre 2). Ici, seul le capteur de force piézoélectrique est présent dans le système. Puisque les échantillons sont très bien taillés, la connaissance de la force appliquée, permet d'estimer raisonnablement la pression exercée.

En fait, mécaniquement, le système peut présenter de légers effets d'hystérésis, certainement dûs à des frottements dans le système d'application de force. Ainsi, la valeur absolue de la force n'est-elle pas toujours précise. Mais pour contourner cette difficulté, lors de la mesure, nous avons enregistré simultanément la mesure du capteur de force en même temps que les mesures de résistivité, et ceci en continu, ainsi dans la suite avons-nous été capables de présenter des courbes expérimentales de dépendance en force de la résistivité. Dans ce genre de mesure très lente, les effets de frottements mécaniques peuvent être moyennés (voir résultats).

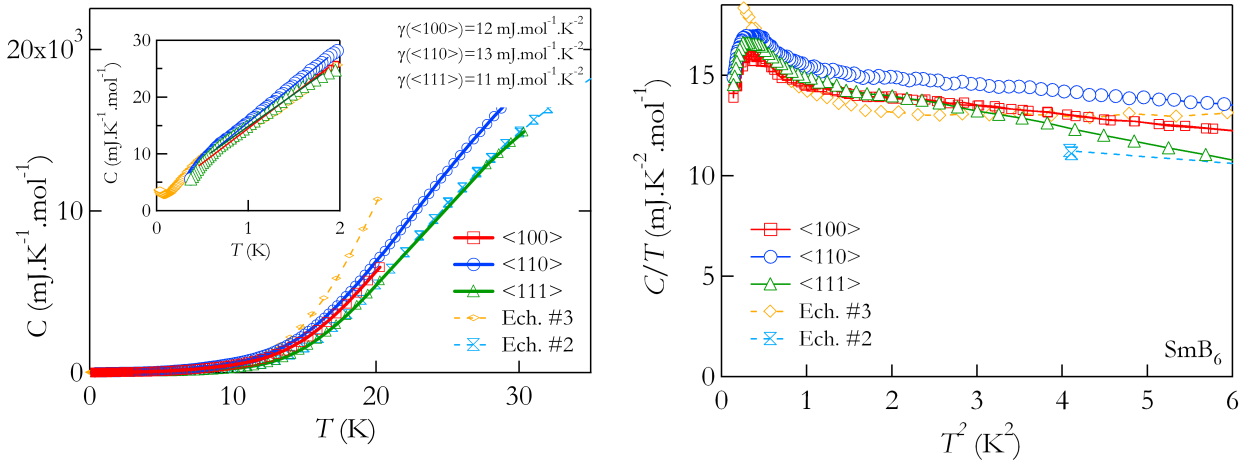


FIG. 5.5 : Comparaison des chaleurs spécifiques à basse température des trois allumettes mesurées, avec d'autres échantillons modèles de SmB_6 dont les résistivités sous pression ont été discutées au chapitre précédent (voir tableau 4.1, page 78). À gauche en C en fonction de T , et à droite en C sur T en fonction de T^2

5.3 Caractérisation des échantillons - problèmes expérimentaux

5.3.1 Chaleur spécifique

Usuellement, on estime que le terme γ linéaire en T de la chaleur spécifique ($C = \gamma T$) est une bonne caractérisation de la qualité d'un échantillon. C'est pourquoi, nous avons estimé le terme γ des différentes allumettes mesurées pour vérifier que les trois échantillons taillés ne sont pas si différents, même si ils ont été taillés dans le même cristal source.

La figure 5.5 montre les résultats des mesures de chaleur spécifique à basse température réalisées dans un appareil de caractérisation rapide d'échantillon (Physical Properties Measurement System ou PPMS[QUANTUMDESIGN, 2005]). Les résultats sont heureux puisque les trois échantillons taillés ont des valeurs tout à fait identiques (spécialement à basse température) entre eux, et même par rapport à d'autres mesures d'échantillons trouvées dans la littérature.

le terme γ est estimé en réalisant une régression linéaire sur les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température dans les parties linéaires à basse température. Il est d'environ une dizaine de $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ pour chaque allumette. Cette valeur est cohérente avec les résultats attendus pour SmB_6 , et mesurés sur les autres échantillons.

5.3.2 Rapport de résistivité

La mesure de la résistance de chaque échantillon à pression nulle est beaucoup plus préoccupante puisque les résultats sont très différents. La figure 5.6 montre que les valeurs absolues ainsi que les sauts en résistivité sont différents d'une allumette à l'autre. Pour les deux directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, les valeurs absolues de résistivité sont cohérentes mais le saut de résistivité entre la température ambiante et 2 K est presque 10 fois inférieure aux valeurs habituelles (10^3 au lieu de 10^4) pour la direction $\langle 110 \rangle$. Quant à l'allumette $\langle 111 \rangle$, elle a un saut de résistivité cohérent de l'ordre de 10^4 mais sa valeur absolue est étrangement élevée. Il est difficile d'expliquer ces différences qui sont peut être dues à des problèmes d'inter-croissance. Il est aussi possible que la découpe des échantillons induisent de nombreux défauts dans l'échantillon qui changent donc sa qualité.

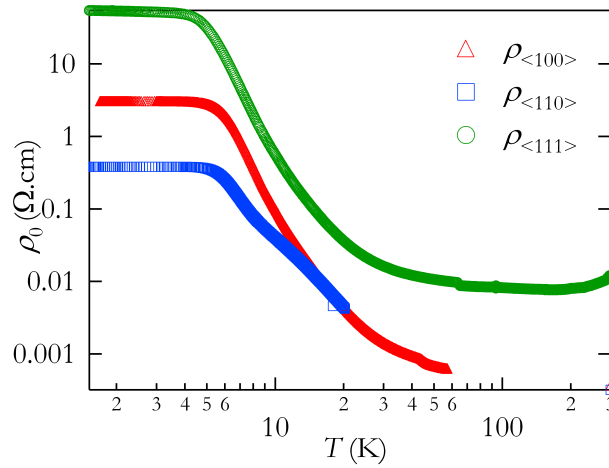


FIG. 5.6 : Comparaison des dépendances en température de la résistivité des trois allumettes mesurées.

Travaux	$\rho_{300\text{ K}}$
[ALLEN ET AL., 1979]	$3 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega.\text{cm}$
[COOLEY ET AL., 1995a]	$10^{-4} \text{ } \Omega.\text{cm}$
[ROMAN ET AL., 1997]	$2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega.\text{cm}$
[GABANI ET AL., 2003]	$2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega.\text{cm}$

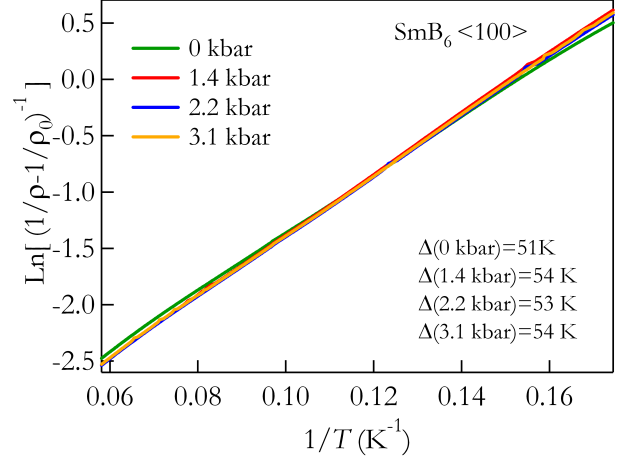
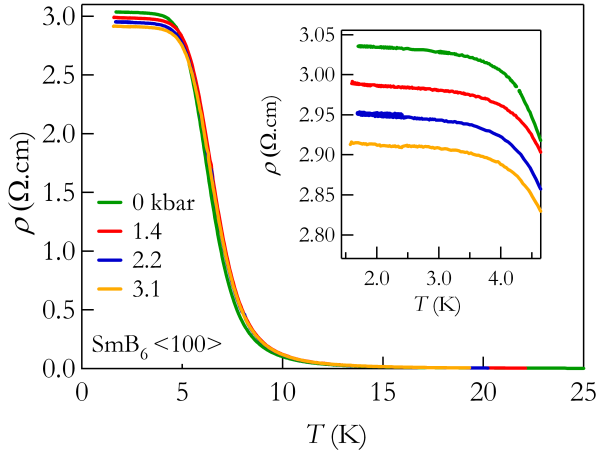
TAB. 5.1 : Ordre de grandeur des résistivités communes de SmB_6 à température ambiante

D'un autre coté, Il est aussi possible que dans l'estimation de la résistivité des erreurs importantes soient commises puisque la section de l'échantillon ainsi que la distance entre les deux fils de tension n'est estimée qu'approximativement. Mais ici les différences sont vraiment trop importantes pour être expliquées de cette façon. En particulier, l'allumette taillée dans la direction $\langle 111 \rangle$ est vraiment trop particulière et la résistivité à température ambiante diffère de façon énorme avec les résistivités habituellement mesurées sur SmB_6 (voir tableau 5.1). Ainsi, pour être perturbés le moins possible avec ces différences, nous allons, dans la suite, discuter essentiellement des variations relatives des résistivités et non pas des valeurs absolues.

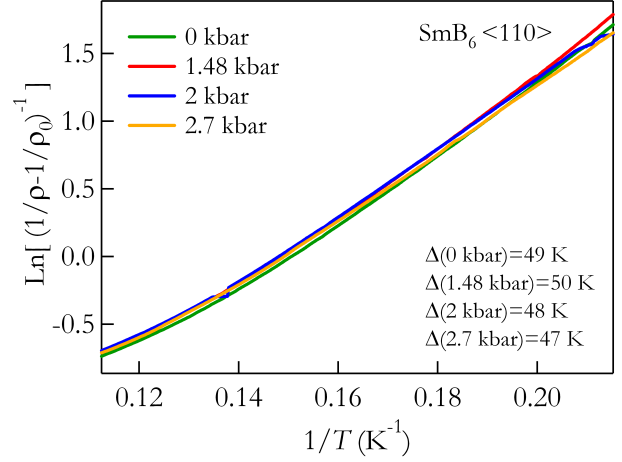
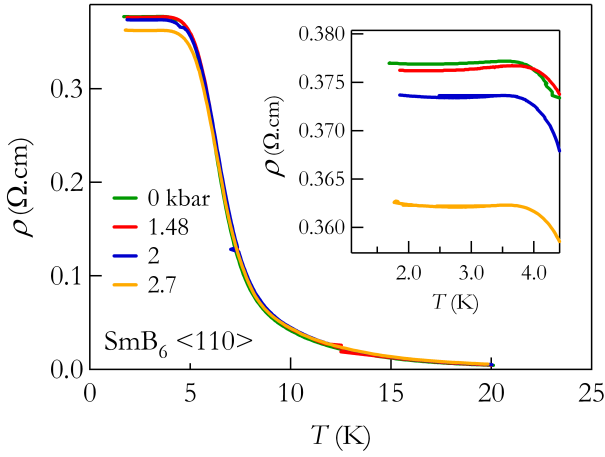
Avant de passer aux résultats obtenus, nous voudrions ajouter encore un bémol sur la technique expérimentale utilisée ici. Cette expérience sur SmB_6 était la première mesure de résistivité sous contrainte uniaxiale effectuée dans ces conditions ; c'est pourquoi, des imprécisions peuvent s'être glissées dans les résultats réalisés ici. Cependant, nous allons présenter les résultats bruts dans un premier temps et montrer que même si les conditions expérimentales ne sont pas encore complètement bien maîtrisées, des différences claires de comportement vont pouvoir être mises en évidence entre les trois allumettes.

5.4 Résultats

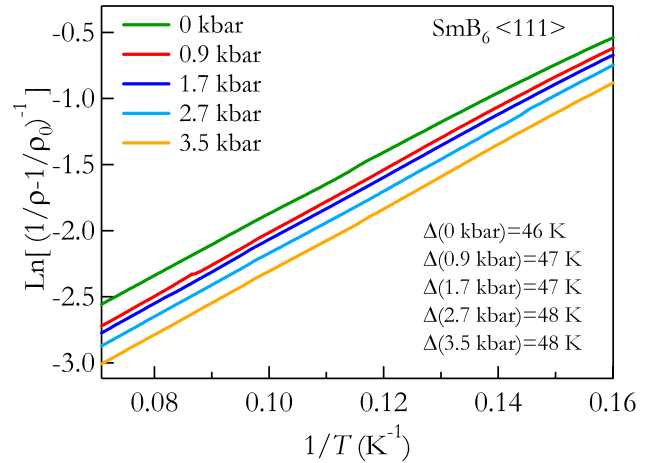
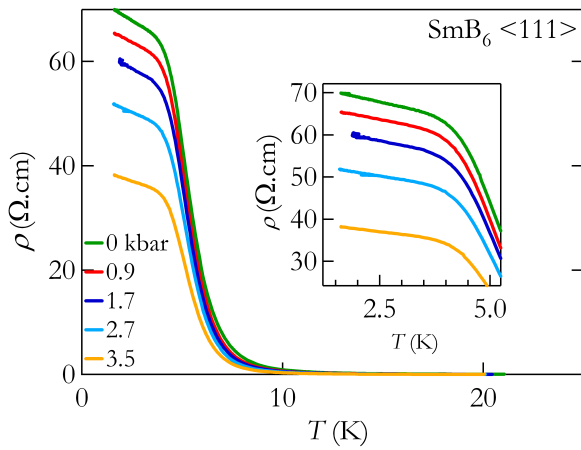
Les résultats bruts de mesure de résistivité sont représentés sur la figure 5.7 pour les allumettes taillées dans les directions $\langle 100 \rangle$ (a), $\langle 110 \rangle$ (b) et $\langle 111 \rangle$ (c). Pour chaque résultat, les courbes de résistivité sont données pour quelques pressions appliquées, étant typiquement de l'ordre de 0, 1, 2 et 3 kbar. En insert se trouve un zoom au niveau du palier de basse température.



(a) Échantillon taillé dans la direction $\langle 100 \rangle$ mesuré pour des pressions correspondant à 0, 1.4, 2.2 et 3.1 kbar



(b) Échantillon taillé dans la direction $\langle 110 \rangle$ mesuré pour des pressions correspondant à 0, 1.5, 2 et 2.7 kbar



(c) Échantillon taillé dans la direction $\langle 111 \rangle$ mesuré pour des pressions correspondant à 0, 0.9, 1.7, 2.7 et 3.5 kbar

FIG. 5.7 : Compilation des résultats obtenus sur les trois allumettes. Pour chacune d'entre elles, les dépendances en température de la résistivité sont représentées sur la figure de gauche pour quelques applications de pression. Sur la figure de droite, le gap d'activation correspondant est extrait.

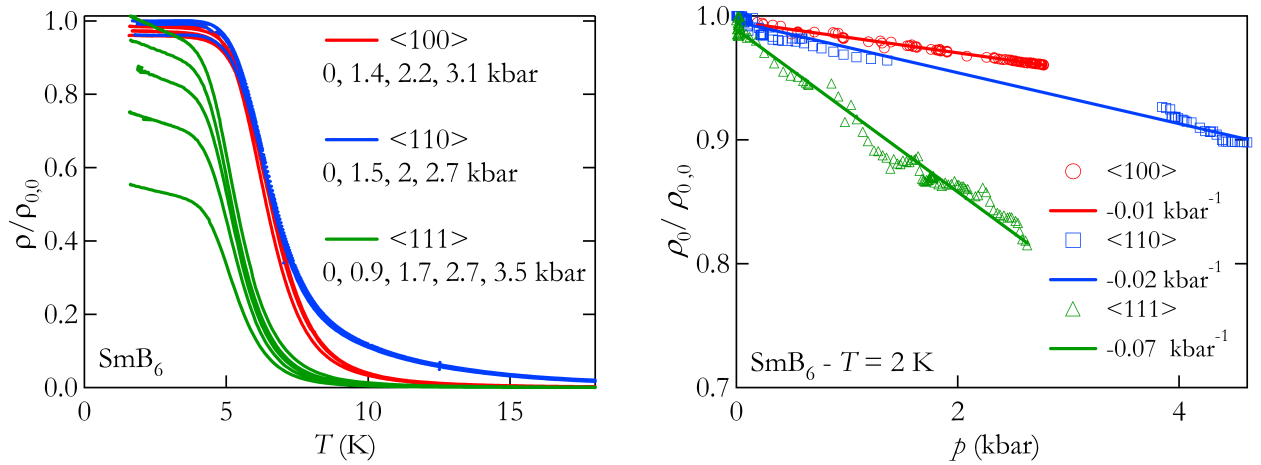


FIG. 5.8 : *Compilation des résultats obtenus selon les trois différentes directions privilégiées du cristal : $\langle 100 \rangle$ en rouge, $\langle 110 \rangle$ en bleu, et $\langle 111 \rangle$ en vert. À gauche les dépendances en température des résistivités sont représentées renormalisées par rapport aux résistivités $\rho_{0,0}$ mesurées à basse température (2 K) et pression nulle ; à droite, les dépendances en pression des résistivités résiduelles ρ_0 renormalisées par $\rho_{0,0}$ sont tracées pour les trois directions. Des fits linéaires indiquent des dépendances respectives de 0.01, 0.02 et 0.07 kbar.*

Il faut préciser un peu le langage utilisé ici :

- Ce que nous appelons ici la *résistivité résiduelle*, est la valeur de la résistivité mesurée à 2 K, même si dans le système considéré, la résistivité augmenterait encore en dessous de 2 K.
- Ces expériences ont été réalisées sous contraintes uniaxiales, c'est à dire qu'il faut considérer la force qui a été appliquée. Par abus de langage, nous parlerons parfois de *pression*, en convertissant la force appliquée en une pression ressentie.

La première observation est que les quelques kilobars appliqués suffisent à induire une variation dans la mesure de résistivité au niveau du palier de basse température pour les trois directions. Cette variation est assez faible en général pour les allumettes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ puisque la variation de la valeur du plateau reste inférieure à 4% sur les gammes de pression maximum appliquées. Cependant les pressions appliquées ne sont que de l'ordre du kilobar, pour la raison majeure que ce type de cellule plateau exerce une force directement par contact des enclumes sur l'échantillon et induit très facilement un clivage de l'échantillon dès que les pressions sont relativement faibles. Quoi qu'il en soit, ces faibles variations ne sont pas surprenantes puisqu'il a été mesuré qu'il faut des pressions trente fois plus grandes pour que SmB_6 devienne métallique (voir chapitre 4). Toujours est-il qu'un effet est constaté. La deuxième observation est que les résultats sur l'allumette $\langle 111 \rangle$ sont très différents des deux autres allumettes. Certes la pression maximum appliquée à l'échantillon a été légèrement plus importante (3.5 kbar) mais la variation du plateau de résistivité atteint plusieurs dizaines de pourcent.

La résistivité résiduelle varie clairement d'après les zooms en insert, sur les figures de gauche. Dans le même temps, les figures de droite qui représentent les tracés d'Arrhénius correspondants et dont la pente représente une estimation du gap, nous montrent que celui ci ne varie pas de façon significative, et ceci pour aucune des trois directions. En effet, seule la précision de l'interpolation semble vraiment influencer les valeurs du gap obtenues. Le gap vaut environ 53K pour l'allumette $\langle 100 \rangle$ et 48 K pour les allumettes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Le fait que le gap mesuré ne change pas ne veut pas dire que le gap ne varie pas dans cette gamme de pression. Il faut juste comprendre que la variation de gap associée à des changements de volume liés à des contraintes correspondant à seulement trois kilobars ne peut pas être décelée de façon expérimentale avec notre précision de mesure.

Pour comparer plus clairement les trois allumettes entre elles, une compilation des résultats a été réalisée dans la figure 5.8a. Les données ont été tracées en valeur relative où la résistivité ρ est renormalisée par $\rho_{0,0}$, la résistivité à pression nulle et température la plus basse possible (typiquement 2 K). Les différences de comportement apparaissent alors clairement : alors que les allumettes $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ se comportent environ de la même façon (même si la pression maximum appliquée à la direction $\langle 110 \rangle$ est légèrement plus importante), la direction $\langle 111 \rangle$ montre une très forte variation de la résistivité résiduelle.

Comme nous l'avons évoqué dans la partie expérimentale, afin de s'affranchir d'effet mécaniques indésirables pouvant perturber la détermination de la pression, il est possible de réaliser des balayages en pression (en force appliquée) en conservant la température basse (aux alentours de 2 K) afin de représenter directement la dépendance en pression de la résistivité résiduelle. Cette procédure a été réalisée à chaque fois pour les trois allumettes et les résultats sont détaillés dans la figure 5.8b. Les résistivités à basse température (ρ_0) sont encore renormalisées par rapport à $\rho_{0,0}$. D'autre part, pour moyenner les effets de bruit, les résultats sont interpolés linéairement.

Les mesures précédentes sont alors quantifiées, et l'impression visuelle qu'elles nous avaient donnée est confirmée : La résistivité résiduelle de l'allumette taillée dans la direction $\langle 100 \rangle$ décroît avec la pression avec une valeur de l'ordre de 0.01 kbar^{-1} . La résistivité selon la direction $\langle 110 \rangle$ décroît légèrement plus avec 0.02 kbar^{-1} . Concernant l'allumette taillée dans la direction $\langle 111 \rangle$, la résistivité résiduelle décroît effectivement très fortement avec plus de 0.07 kbar^{-1} .

5.5 Discussion

Dans cette discussion, nous montrons rapidement l'implication réelle de nos résultats pour comprendre l'anisotropie mesurée dans SmB_6 qui correspond à une anisotropie de la résistivité résiduelle mais pas directement du gap. Ensuite, nous regardons plus en détail comment cette anisotropie est expliquée dans les modèles généraux détaillés dans le premier chapitre. Puis nous montrons rapidement que les résultats de ces mesures peuvent s'expliquer aussi bien dans le cadre d'une idée nouvelle : la ferroélectricité électronique [PORTENGEN ET AL., 1996b]

5.5.1 Résistivité résiduelle et gap

Variation importante de la résistivité résiduelle

Le premier point à discuter au regard de la figure 5.8 qui récapitule les principaux résultats est la très forte variation de la résistivité résiduelle, dans la direction $\langle 111 \rangle$ bien sûr, mais aussi dans toutes les directions en général. Rappelons nous que d'après les mesures présentées dans le chapitre précédent, le gap ne se ferme que pour des pressions de l'ordre de 9-10 GPa, et que le comportement à basse pression n'évolue pas beaucoup. Reconsidérons en détail la figure 4.11 de la page 84. Il est possible d'estimer rapidement l'ordre de grandeur de la variation de la résistivité résiduelle en fonction de la pression dans une limite de basse pression. Les comportements de la cellule Bridgman sont assez cohérents entre eux, et une extrapolation nous indique que le pourcentage de chute de la résistivité résiduelle par rapport à la résistivité résiduelle à pression nulle, est de l'ordre de $-2\% \text{ kbar}^{-1}$. Comme nous l'avons souligné, dans la cellule diamant, la résistivité résiduelle ne bouge presque pas à basse pression. Le manque de points expérimentaux à basse pression pour ce type de cellule ne garantit pas une bonne précision d'évaluation, mais il semble que $-0.3\% \text{ kbar}^{-1}$ soit une valeur raisonnable.

Le fait que la cellule Bridgman présente des valeurs qui sont proches de ce qui se passe en moyenne dans cette expérience de contrainte uniaxiale nous conforte dans l'idée que la défaillance des cellules Bridgman puisse être liée à l'introduction de gradient locaux et uniaxiaux dans la cellule. Dans tous

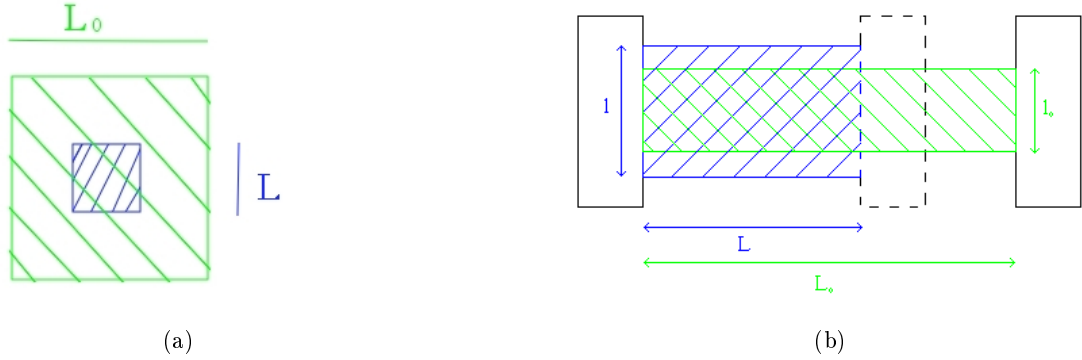


FIG. 5.9 : Réduction de volume pour (a) une cellule de pression hydrostatique et (b) une cellule plateau appliquant une contrainte uniaxiale.

les cas, l'application de contraintes uniaxiales a un effet beaucoup plus important que l'application d'une pression hydrostatique. Cet effet n'est pas si surprenant puisqu'au final, ce sont les distances inter atomiques qui rentrent en compte dans le processus physique. Comparons alors ce qui se passe dans les deux types de pressions appliquées :

Dans le cas d'une compression isotrope (schéma 5.9(a)) où $V = L^3$, la réduction du volume V s'exprime tout simplement en fonction de la dimension L

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta L}{L} \quad (5.2)$$

Dans le cas d'une contrainte uniaxiale (schéma 5.9(b)), il faut alors considérer deux variables, la longueur L suivant l'axe ainsi que la longueur l de façon perpendiculaire. Le volume est alors $V = Lxl^2$ et la variation de volume s'écrit

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta L}{L} + 2 \frac{\Delta l}{l} \quad (5.3)$$

Le coefficient de poisson ν détermine le rapport entre les variations de l et de L : $\nu = \frac{\Delta l}{\frac{\Delta L}{L}}$. Pour un solide incompressible, ν vaut $-\frac{1}{2}$ mais dans la réalité, la plupart des solides réels ont une valeur de ν de l'ordre de -0.3 . Ainsi est-il possible de réécrire la variation de volume

$$\frac{\Delta V}{V} = 0.4 \frac{\Delta L}{L} \quad (5.4)$$

En supposant que la force appliquée équilibre une énergie élastique qui est proportionnelle à la variation de volume, pour une même pression dans les deux configurations, les rapports de variation de longueur L vont s'écrire

$$\left(0.4 \frac{\Delta L}{L}\right)_{uniaxial} = 3 \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{hydrostatique} \quad (5.5)$$

d'où

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{uniaxial} = 7.5 \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{hydrostatique} \quad (5.6)$$

Cette idée très simple peut expliquer l'ordre de grandeur du facteur 7 ou 8 qu'il y a entre les $0.3\%.\text{kbar}^{-1}$ de la cellule diamant et les $2\%.\text{kbar}^{-1}$ des cellules plateau à contrainte uniaxiale.

Constance du gap

Un autre point important à discuter est la constance du gap. En effet, dans les expériences de transport, et en particulier dans les cellules diamant, il a bien été souligné que dans le régime basse pression, la résistivité résiduelle variait très doucement alors que le gap commençait déjà à décroître.

Pour une pression appliquée de 3 kbar, avec une dépendance en pression comparable à une cellule diamant (10% pour 35 kbar d'après la figure 4.11), la variation du gap devrait être inférieure au %. En considérant la variation d'une cellule Bridgman (10% pour 10 kbar) la variation du gap atteindrait à peine 3%. Pour un gap mesuré de l'ordre de 50 K, il faudrait s'attendre à une variation de 0.5 à 1.5 K pour 3.5 kbar.

La première idée est d'estimer que la précision expérimentale des interpolations ne permet pas de tirer de conclusion puisque le gap augmente très légèrement, le Kelvin semble être l'ordre de grandeur de l'incertitude de la technique. Dans ce cas, pour discuter nos résultats, il faut donc d'abord relier la résistivité résiduelle au gap. En effet, même si parmi toutes les théories existantes, le palier de résistivité résiduelle n'est toujours pas très bien compris, dans tous les cas, ce palier s'explique par la formation d'un état fondamental cohérent qui s'établit à des températures bien plus basses (typiquement $T < 5$ K) que la gamme de température correspondant à la valeur du gap. Cependant, l'étude menée dans le chapitre précédent a montré que, pour un échantillon donné, un lien clair et intrinsèque semble avoir été établi entre la variation de la résistivité résiduelle et la variation du gap (figure 4.11). Aussi, d'après cette hypothèse, et malgré l'impossibilité de donner une loi de variation du gap dans cette gamme de pression si faible, la résistivité résiduelle resterait-elle donc un témoin de cette variation de gap puisque quoi qu'il en soit, c'est le gap (peut être dans une direction particulière) qui contrôlerait la valeur de la résistivité résiduelle.

Une deuxième hypothèse est de donner plus de crédit aux interpolations du gap et de vraiment soutenir que le gap ne varie pas. En effet, même dans la direction $\langle 111 \rangle$ où l'effet attendu est plus important (a priori plus de 1.5 K de diminution) le gap passe de 46 à 48 K, ce qui ne varie même pas dans le bon sens. Ce raisonnement mène à l'imagination d'un scénario où la résistivité résiduelle et le gap sont assez décorrélés. Cette hypothèse sera développée dans le chapitre suivant où nous verrons que la comparaison de cette expérience avec les expériences de transport permet d'argumenter quant à la nature du gap. Pour l'instant regardons plutôt comment les théories expliquent ces expériences.

5.5.2 Explications théoriques

L'anisotropie dans la théorie excitonique

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1, la théorie excitonique suppose que le transfert d'électron lié aux fluctuations de charges se passe entre le site du Samarium et les sites du bore entre l'orbitale f et les orbitales p de conduction ayant la même symétrie f. Par construction géométrique ce transfert se déroule selon la direction $\langle 111 \rangle$. (voir figure 1.15, page 32). Il est tout naturel que cet échange d'énergie induise donc une anisotropie dont l'effet le plus marquant se trouve selon la direction $\langle 111 \rangle$.

En effet, une contrainte appliquée dans la direction $\langle 111 \rangle$ va rapprocher sensiblement plus les atomes dans cette direction. D'après ce que nous avons rappelé dans le chapitre précédent lorsque nous tentions d'expliquer la chute de la résistivité résiduelle avec la pression, le facteur clef est la distance inter atomique dans la direction $\langle 111 \rangle$ qui influence le recouvrement des nuages de fluctuations de valence. (voir page 88). La forte variation de la résistivité résiduelle qui avait été expliquée simplement à l'aide des coefficients de Poisson rentre tout à fait dans le cadre de la théorie excitonique puisque l'orientation de l'échantillon détermine directement la contraction des distances selon la direction

$\langle 111 \rangle$. La place intermédiaire de la direction $\langle 110 \rangle$ s'explique tout naturellement puisque cette direction est intermédiaire dans l'espace entre les deux autres.

Nos observations sont donc tout à fait consistantes avec les prédictions de la théorie excitonique développée par Kikoin et al. mais nous allons voir que les autres théories ne sont pas forcément éliminées pour autant. Revoyons par exemple la théorie de Hansawa et al.

Anisotropie du pseudogap d'hybridation

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'anisotropie est au coeur de la théorie du pseudogap d'hybridation puisque c'est la présence du champ cristallin qui en induisant de l'anisotropie réduit le gap d'hybridation pour former un pseudogap.

Si les théories actuellement considérées pour expliquer le comportement de SmB_6 sont cohérentes avec les résultats d'anisotropie mesurées, il n'en reste pas moins que les effets d'anisotropie mesurés pourraient favoriser d'autres théories qui rendent compte de phénomènes de polarisation dans les composés à valence intermédiaire. Nous pensons par exemple à des phénomènes de ferroélectricité électronique induite.

La piste de la ferroélectricité électronique

L'idée que de la ferroélectricité puisse être induite dans un système à valence intermédiaire a été développée principalement par Portengen et al. [PORTENGEN ET AL., 1996b]. Le point de départ de la théorie est le modèle de Falikov et Kimball qui a déjà été décrit rapidement au premier chapitre et qui était aussi le point de départ de la théorie de Kikoin. Cet hamiltonien (voir équation 1.10, page 29) qui décrit principalement l'interaction coulombienne entre des électrons d délocalisés dans une bande et des électrons f localisés sur un niveau électronique, a en général deux types de solutions pour l'état fondamental selon qu'il y ait ou non un état de cohérence entre les électrons d et les trous f. Voyons plus en détail ce qui se passe lorsque cette cohérence s'établit. Là encore deux types de cas existent : les solutions appelées SCMF (Self Consistent Mean Field) ou les solutions de types électrons polarons (Kikoin)

Il est possible de rajouter à l'hamiltonien 1.10 un terme d'hybridation entre les deux types de particules considérées, paramétré par V . En champ moyen, l'hamiltonien 1.10 peut alors se réécrire, avec des notations légèrement différentes où d^\dagger est l'opérateur de création de l'électron itinérant, et f^\dagger l'opérateur de création de l'électron localisé [PORTENGEN ET AL., 1996b] :

$$H = \sum_{\vec{k}} (\epsilon_{\vec{k}} + U n_f) d_{\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + (E'_f + U n_d) \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} (V_{\vec{k}} - \Delta) d_{\vec{k}}^\dagger f_{\vec{k}} + c.c. - N U n_f n_d + \frac{N}{U} |\Delta|^2 \quad (5.7)$$

avec Δ qui représente le gap et n_d et n_f les nombres d'occupation respectifs de la bande d et du niveau f. Au vu de l'hamiltonien qui est similaire à l'hamiltonien BCS, la solution SCMF est alors l'analogue de la solution BCS pour la supraconductivité. Cependant, les paires sont ici composées d'un électron d de moment \vec{k} avec un trou f de moment $-\vec{k}$ [FRÖHLICH, 1954]. Dans ce genre de solutions, de la ferroélectricité électronique est induite [PORTENGEN ET AL., 1996a]. Cette polarisation du matériau peut certainement expliquer les anisotropies mesurées dans SmB_6 .

Pour résumer, à première vue, la plupart des théories envisagées justifient cette anisotropie dans SmB_6 . Nous verrons dans la deuxième partie de la discussion globale qu'il est possible de s'aider des calculs de bandes réalisés sur SmB_6 pour proposer une vision différente des choses.

Chapitre 6

Discussion

Sommaire

6.1	Discussion générale de l'apparition du magnétisme dans les composés à V. I.	105
6.1.1	Données expérimentales annexes : la valence	106
6.1.2	Modèle général	108
6.1.3	Application du modèle à SmS, SmB ₆ , TmSe	110
6.1.4	Validité du modèle	113
6.2	Interaction RKKY dans SmB₆	116
6.2.1	Modèle basique	116
6.2.2	Le gap et l'interaction RKKY	116
6.2.3	Explication de l'ordre à courte distance observée	117
6.3	La nature du gap de SmB₆	118
6.3.1	Calculs de bande	118
6.3.2	Comparaison du magnétisme SmS/SmB ₆	120
6.3.3	Un gap anisotrope	121

Après avoir observé différents aspects de l'influence de la pression sur SmB₆ et quelques composés voisins, il est intéressant de conclure ce manuscrit par une discussion globale qui compare toutes ces données entre elles et qui tente de donner un point de vue universel sur la physique des composés à valence intermédiaire d'une part et sur le comportement intrigant de SmB₆ d'autre part. Pour cela, il sera nécessaire de collecter quelques informations supplémentaires concernant notamment des mesures de valence et des calculs de bandes. La discussion s'articulera selon deux axes : Une section d'abord consacrée à l'apparition du magnétisme dans les composés à valence intermédiaire, et son lien avec la conduction et la valence, et une autre section consacrée plus particulièrement à SmB₆ où la nature du gap tentera d'être cernée.

6.1 Discussion générale de l'apparition du magnétisme dans les composés à valence intermédiaire

Dans les chapitres 2 et 4 nous nous sommes particulièrement intéressés au composé SmB₆ montrant finalement que la fermeture du gap se trouve effectivement aux alentours de 10 GPa, c'est à dire au moment où le magnétisme apparaît. Dans le chapitre 3, les composés cousins SmS et TmSe ont été étudiés. Il est temps à présent de relier tous ces résultats par une idée simple. L'observation générale dans ces systèmes est la transition d'une phase qui est renormalisée sur la configuration divalente vers une phase qui est renormalisée sur la configuration trivalente. Nous voulons dans cette section ramener ces résultats à une idée simple liée à la valence. C'est pourquoi dans un premier temps nous rappelons

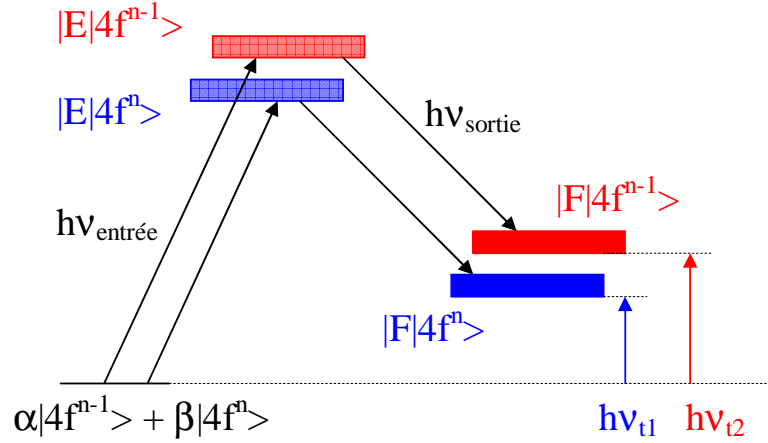


FIG. 6.1 : Schéma énergétique des processus lors d'une expérience de RXES.

les mesures de valences effectuées sur ces composés. Dans un second temps nous expliquons cette idée simple qui consiste à relier l'expression de la température Kondo de réseau au nombre d'occupation. Nous verrons enfin comment cette expression permet d'expliquer le comportement de SmS, SmB₆ et TmSe entre eux et même ensuite dans un cadre plus général.

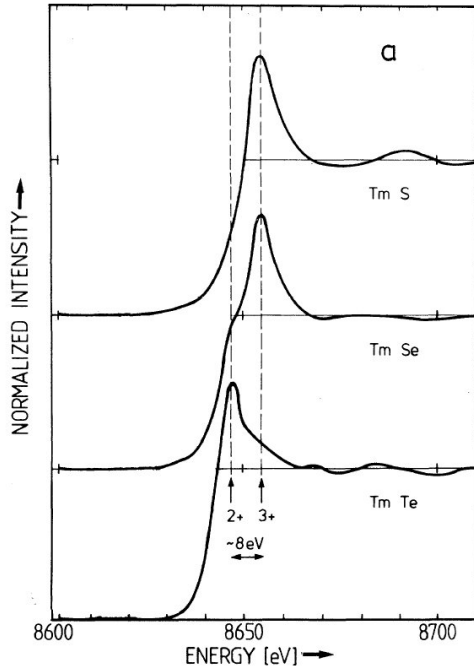
6.1.1 Données expérimentales annexes : la valence

Techniques expérimentales

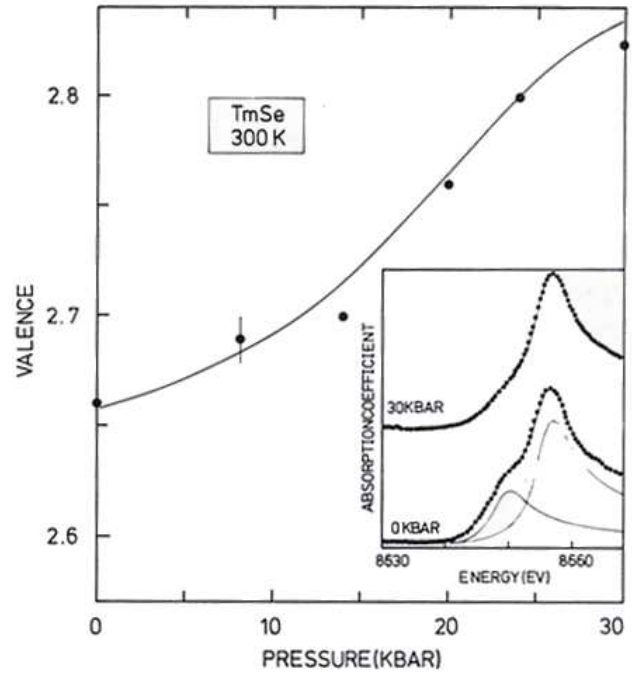
Les techniques de mesures sont diverses pour obtenir indirectement la valence d'un composé à valence intermédiaire. Les premières mesures développées ont été les **mesures de paramètre de réseau** qui permettent de déduire la valence grâce à la loi de Vegard ou encore le décalage "isomer shift" de l'**effet Mössbauer** qui est aussi au barycentre des deux configurations extrêmes. Deux autres techniques se sont aussi développées : les mesures de rayons X et de spectroscopie Raman.

Rayons X (XAS pour X ray Absorption Spectroscopy). En effet, la mesure de rayons X est une technique très rapide travaillant à des fréquences bien plus grandes que les fréquences typiques de fluctuations de valence. Elles permettent donc de discriminer le comportement des configurations de type $4f^n$ et de type $4f^{n-1}$. Récemment, la technique de RXES (Spectroscopie à émission de rayons X résonnants) s'est beaucoup développée grâce aux sources puissantes de rayons X. Détaillons rapidement, le principe de cette technique (voir figure 6.1). Si l'état fondamental à valence intermédiaire peut s'écrire $|\Psi\rangle = \alpha|4f^{n-1}\rangle + \beta|4f^n\rangle$, des photons incidents d'énergie $h\nu_{\text{entrée}}$ vont exciter les composantes α et β vers des états de type $|E|4f^{n-1}\rangle$ et $|E|4f^n\rangle$ avec ces proportions respectives. Les deux états se dés excitent de façon radiative vers deux états finaux $|F|4f^{n-1}\rangle$ et $|F|4f^n\rangle$ avec des photons émergents ($h\nu_{\text{sortie}}$). Au final, l'énergie de transfert $h\nu_t = h\nu_{\text{entrée}} - h\nu_{\text{sortie}}$ est caractéristique de la configuration $4f^{n-1}$ ($h\nu_{t1}$) ou $4f^n$ ($h\nu_{t2}$). Ainsi est il possible de remonter aux valeurs de α et β , et de déterminer la valence du composé.

Spectroscopie Raman Pour SmB₆, les expériences réalisées ont été des expériences de spectroscopie Raman. Ces mesures observent les vibrations de la terre rare à l'intérieure de l'hyper cage de Bore. En comparant les résultats obtenus sur SmB₆ et sur des composés à base d'autre terre rare comme CaB₆ ou GdB₆ où les terres rares sont respectivement divalentes et trivalentes, il est possible d'estimer la valence de SmB₆.



(a) Absorption au seuil L_{III} pour le Thulium dans le cas de TmS (valence $v \simeq 3$), TmSe ($v \simeq 2.6$) et TmTe ($v \simeq 2$) à 300 K. L'allure de la mesure de TmSe ne change pas de 300 K à 10 K.



(b) Dépendance en pression de la valence de TmSe d'après[RÖHLER ET AL., 1982]

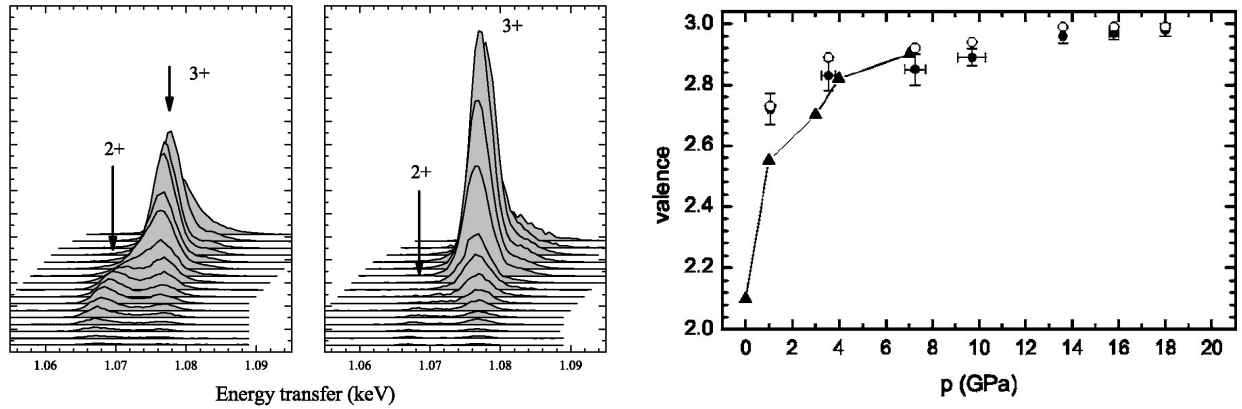
FIG. 6.2 : Mesure de valence sur le composé TmSe

Résultats

Les figures suivantes montrent les résultats obtenus pour les différents composés étudiés dans cette thèse, c'est à dire respectivement TmSe, SmS et enfin, SmB₆.

TmSe La valence de TmSe a d'abord été examinée à pression nulle[LAUNOIS ET AL., 1980]. Les résultats sont montrés sur la figure 6.2(a). Les composés TmTe et TmS qui sont respectivement divalent et trivalent servent de référence pour déterminer la valence de TmSe qui est estimée à 2.6 environ. D'autre part, beaucoup d'études ont été réalisées pour comprendre l'influence du dopage sur le composé TmSe[HAEN ET AL., 1985, WERTHEIM ET AL., 1980, BREWER ET AL., 1985]. Mais surtout, Röhler et al ont mesuré l'influence de la pression sur l'évolution de la valence de TmSe[RÖHLER ET AL., 1982]. Les résultats sont tracés sur la figure 6.2(b). La valence augmente légèrement entre 0 et 30 kbar et semble présenter un point d'inflexion aux alentours de 2.8.

SmS Concernant SmS, des mesure récentes de Dallera et al.[DALLERA ET AL., 2005] sont représentées figure 6.3(a), elles confirment les précédents résultats obtenus par Röhler et al.[RÖHLER ET AL., 1982, RÖHLER, 1987]. Plus récemment Annese et al ont publié une dépendance complète en pression de la valence[ANNESE ET AL., 2006] qui est donnée ici sur la figure 6.3(b). Dès quelques kilobars, la valence augmente brusquement lors de la transition phase noire - phase dorée. Cette transition étant du premier ordre, la figure montre de l'hystérésis selon que les points aient été mesurés à la montée ou à la descente. Après cette transition, la pression augmente doucement. Un léger point d'inflexion est observé après 20 kbar pour une valence d'environ 2.8. Ensuite, la valence a un comportement quasi asymptotique. En réalité, l'état trivalent n'est pas atteint avant des pressions de l'ordre



(a) Mesures RXES[DALLERA ET AL., 2005] pour SmS à 30 kbar (à gauche) et 180 kbar (à droite). Les flèches pointent les composantes divalentes et trivalentes. Les différentes mesures correspondent à des énergies différentes pour le photons incident.

(b) Dépendance en pression de la valence de SmS en considérant (cercles vides) ou non (cercles pleins) la composante quadrupolaire dans l'analyse[ANNESE ET AL., 2006]. Les triangles représentent les données mesurées par XAS[RÖHLER ET AL., 1982]

FIG. 6.3 : Mesure de valence sur le composé SmS

de 20 GPa[DALLERA ET AL., 2005] même si au dessus de 13 GPa, la valence est déjà proche de 3 (2.99)[ANNESE ET AL., 2006].

SmB₆ Pour SmB₆, la figure 6.4 représente les mesures de spectroscopie Raman réalisées par Ogita et al.[OGITA ET AL., 2005]. À faible pression, SmB₆ est déjà dans un état de valence intermédiaire plus proche de l'état trivalent que de l'état divalent, la valence est estimée à 2.6. Lorsque la pression augmente, la valence augmente très lentement et continûment pour atteindre l'état trivalent similaire au gadolinium aux alentours de 20 GPa. Selon ces données, la valence est donc de 2.8 environ aux alentours de 10 GPa. Ces mesures récentes confirment les premiers résultats qui avaient été mesurés d'abord par rayons X[BEAUREPAIRE ET AL., 1990].

Valence et magnétisme

En nous remémorant les diagrammes de SmS et SmB₆, il ressort de ces mesures de valence que le magnétisme apparaît dans ces composés alors qu'ils n'ont pas encore atteint le régime trivalent pour lequel le magnétisme est attendu (Voir chapitre 1, page 26). En effet, à 2 GPa, lorsque SmS devient magnétique, la valence n'est que de 2.7-2.8 alors que SmB₆ qui devient magnétique aux alentours de 9 GPa a une valence de l'ordre de 2.8 seulement. Concernant TmSe, le changement de structure qui est observé à 3 GPa et qui pourrait être associé à un changement de valence se produit aussi dans le régime de valence intermédiaire où la valence ne vaut que 2.8 environ. Ce sont ces observations qui nous ont poussé à regarder comment le magnétisme peut apparaître dans un état de valence intermédiaire.

6.1.2 Modèle général

Il y a différentes approches possibles dans la description du magnétisme de TmSe, SmS et SmB₆ ; mais afin de faire une comparaison valable entre les cas du Samarium, du Thulium et même dans une autre mesure avec les cas du Cérium et de l'Ytterbium, nous allons supposer que chaque configuration à valence entière est associée à une température de réseau Kondo T_{KL} .

Cette idée[FLOUQUET ET AL., 2005] va permettre de comparer l'énergie caractéristique de l'effet Kondo pour le réseau avec d'autres échelles d'énergie importantes pour le magnétisme comme l'écart énergétique typique de champ cristallin ou l'interaction magnétique inter-site. C'est l'équilibre entre

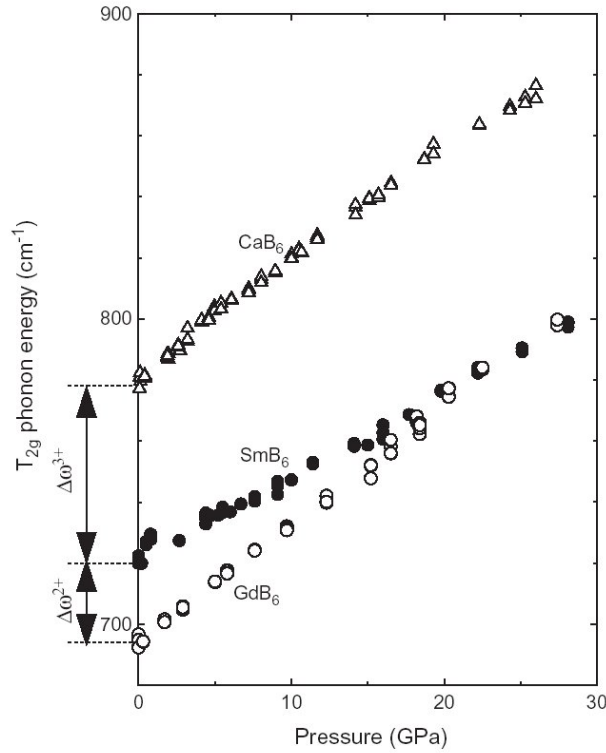


FIG. 6.4 : *Mesure de valence pour SmB_6 : Dépendance en pression de l'énergie des phonons de type T_{2g} pour CaB_6 , SmB_6 et GdB_6*

ces énergies qui va déterminer la renormalisation de la fonction d'onde vers l'une ou l'autre des configurations.

L'idée de base est de considérer que dans un réseau Kondo, une différence significative avec le cas de l'impureté est le rejet d'un électron de conduction lié au mélange de valence qui implique une rétroaction se produisant entre l'effet Kondo et le nombre d'électrons itinérants. Pour clarifier les choses, réécrivons de façon générale le mélange de valence pour un élément E qui sera le Samarium ou le Thulium par exemple.



Les résultats théoriques connus sur l'effet Kondo dans le cas du Cérium traité avec la méthode en $\frac{1}{N_f}$ [HEWSON, 1993] indiquent la formule suivante pour une impureté Kondo :

$$T_K^{3+} = \frac{1-n_f}{n_f} N_f \Delta_0 \quad (6.2)$$

Par analogie avec cette formule nous allons supposer que pour la configuration trivalente, la température Kondo du réseau (du à une proportion n_f d'impuretés) est n_f fois cette précédente formule. En effet, si la susceptibilité varie en $\chi = n_f \chi^{3+}$ alors la température Kondo varie de façon inverse et $T_K^{3+} = n_f T_K$. Nous obtenons donc pour le réseau :

$$T_{KL}^{3+} = (1-n_f) N_f \Delta_0 \quad (6.3)$$

avec n_f qui est le nombre d'occupation de la configuration trivalente, N_f la dégénérescence ($N_f = 2J+1$) et Δ_0 la largeur du niveau lié virtuel 4f dans le réseau d'Anderson, relié à la densité d'état de l'électron de conduction $N(E_f)$ et au potentiel d'hybridation V_{df} par la relation $\Delta_0 = \pi V_{df}^2 N(E_f)$.

Même si la largeur du niveau lié virtuel Δ_0 doit évidemment être très sensible à l'extension spatiale des orbitales 4f, elle contient aussi une influence directe des électrons de conduction, l'autre terme $(1 - n_f)$ rend compte de l'importance de l'hybridation, c'est pourquoi la multiplication de ces deux termes est une vision très naturelle de l'effet Kondo qui est un écrantage d'un spin via hybridation avec les électrons de conduction. Cette image physique souligne le rôle du mélange de valence et du rejet d'un électron de conduction. Ceci est un point clef pour comprendre les propriétés magnétiques et électriques de l'état fondamental. Cela nous a poussé à étendre l'expression de la température Kondo au réseau Kondo où la largeur du niveau lié virtuel Δ_0 est désormais directement reliée à la largeur de bande nue D de la bande de conduction : $\Delta_0 = \alpha D$, avec D qui est directement lié à n_f . Le nombre de porteurs varie en n_f , k_f varie donc en $n_f^{\frac{1}{3}}$ et le changement de la largeur de bande s'exprime alors $D(n_f) = D_0 n_f^{\frac{2}{3}}$. C'est pourquoi la température Kondo des ions trivalents du réseau peut s'écrire au final :

$$T_{KL}^{3+} = \alpha D_0 (1 - n_f) n_f^{\frac{2}{3}} N_f \quad (6.4)$$

6.1.3 Application du modèle à SmS, SmB₆, TmSe

SmS

Ce modèle a d'abord été considéré pour le composé SmS qui a montré le premier une mise en ordre magnétique tout en restant à valence intermédiaire. Dans ce cas (cas du Samarium), la configuration magnétique est la configuration trivalente, l'énergie Kondo de cette configuration est donnée par :

$$k_B T_{KL}^{3+} = 6 k_B \alpha D_0 (1 - n_f) n_f^{\frac{2}{3}} \quad (6.5)$$

En s'inspirant des nombreuses études qui ont été réalisées sur les systèmes à fermions lourds à base de Cérium, l'établissement d'un ordre magnétique à longue distance nécessite au moins le rétablissement des propriétés des terres rares normales telles que la prépondérance de l'énergie de champ cristallin i. e. $k_B T_{KL} < \Delta_{CF}$. Évidemment, une considération importante est la force relative de l'interaction d'échange inter-site comparée à la température Kondo comme elle est discutée habituellement dans le modèle de Doniach[DONIACH, 1977]. Un ordre magnétique à longue distance ne peut s'établir que si l'échelle d'énergie du couplage est plus fort que l'énergie Kondo. Cependant dans la vision basique qui est présentée ici, nous ne comparons que Δ_{CF} et T_{KL} . C'est pourquoi il faut être conscient que nous n'indiquons que le moment où l'ordre magnétique peut apparaître. Pour chaque configuration, l'ordre magnétique peut s'établir lorsque la température Kondo est plus faible que Δ_{CF} ; cela signifie que nous supposons que le couplage est alors déjà suffisamment fort (Voir section suivante).

Un deuxième bémol doit être mis puisque la comparaison relative entre les énergies de type champ cristallin et l'énergie de type Kondo n'est possible que si D_0 est astucieusement choisi. Comme nous allons voir, ce choix peut changer considérablement les choses mais comme nous allons aussi remarquer, nous n'avons pas ici la prétention d'expliquer trop précisément les choses mais nous voulons plutôt rendre compte de l'allure des diagrammes de phase observés. Dans le cas de SmS le rapport $\frac{\Delta_{CF}}{k_B \alpha D_0}$ est pris égal à un environ.

La figure 6.5 montre l'application de ce modèle au composé SmS. La température Kondo du réseau est tracée pour la configuration trivalente et une valeur typique du champ cristallin est aussi représentée. Le magnétisme ne peut donc pas s'établir tant que la température du réseau Kondo ne devient pas inférieure au champ cristallin. En effet, si la température du réseau Kondo est supérieure à l'écart de champ cristallin, un effet de moyennage sur tous les niveaux du champ cristallin supprime la possibilité de magnétisme. D'après le graphe, ceci ne peut plus se passer pour n_f supérieur à 0.8.

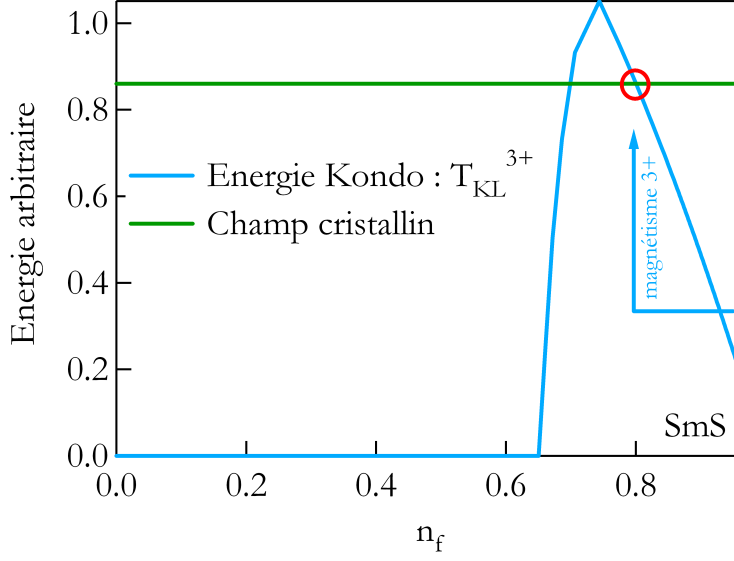


FIG. 6.5 : Comparaison de la température du réseau Kondo avec l'énergie de champ cristallin (en unité arbitraire) dans le cas du composé SmS pour la configuration trivalente. Avec le critère choisi, l'ordre magnétique à longue distance peut s'établir si T_{KL}^{3+} est plus petit que Δ_{CF} .

SmB_6

Le même traitement a été effectué pour le composé SmB_6 . Cette fois, nous avons choisi $\frac{\alpha D_0}{\Delta_{\text{CF}}} \sim 2$. Le résultat est représenté sur la figure 6.6. L'interprétation est la même : un état fondamental magnétique ne peut s'établir que si la température du réseau Kondo devient suffisamment faible par rapport au champ cristallin. Ceci se produit d'après le graphe pour des valeurs de n_f aussi de l'ordre de 0.8.

TmSe

Dans le cas de TmSe , la situation est plus riche puisque les deux configurations (divalente et trivalente) sont toutes les deux magnétiques. Cependant, si nous appliquons la même logique à TmSe , Les températures du réseau Kondo T_{KL} des configurations trivalente et divalente dans le réseau seront :

$$\begin{aligned} T_{\text{KL}}^{3+} &= \alpha D_0 (1 - n_f) n_f^{\frac{2}{3}} N_f^{3+} \\ T_{\text{KL}}^{2+} &= \alpha D_0 n_f^{\frac{5}{3}} N_f^{2+} \end{aligned} \quad (6.6)$$

où les dégénérescences N_f^{3+} et N_f^{2+} sont respectivement 13 et 8. La figure 6.7 représente la température Kondo du réseau pour les deux configurations. Une valeur typique de l'écart du champ cristallin Δ_{CF} a été ajoutée au graphique pour comparaison ; nous avons choisi ici, $\frac{\alpha D_0}{\Delta_{\text{CF}}} \sim 4$, ce qui correspond à une très petite largeur de bande. Quoi qu'il en soit, si nous supposons que $\Delta_{\text{CF}} \sim 100$ K [BERTON ET AL., 1981], αD_0 peut presque être de l'ordre de 400 K. Les différentes énergies ont ensuite été tracées en fonction de n_f qui varie dans le même sens que la pression.

Nous avons déjà vu que le choix de D_0 est très délicat, cependant ce modèle basique explique qualitativement la forme générale des diagrammes de phase. À faible pression, n_f est faible et l'ordre magnétique est dû à Tm^{2+} ; ensuite à plus haute pression, lorsque n_f augmente, cet ordre à longue distance disparaît et un ordre magnétique dû à Tm^{3+} apparaît. Le changement de régime observé à 3 GPa est bien reproduit. À cette pression critique, une valeur critique est atteinte pour n_f où la renormalisation de la fonction d'onde change de l'état fondamental de type divalent à l'état fondamental

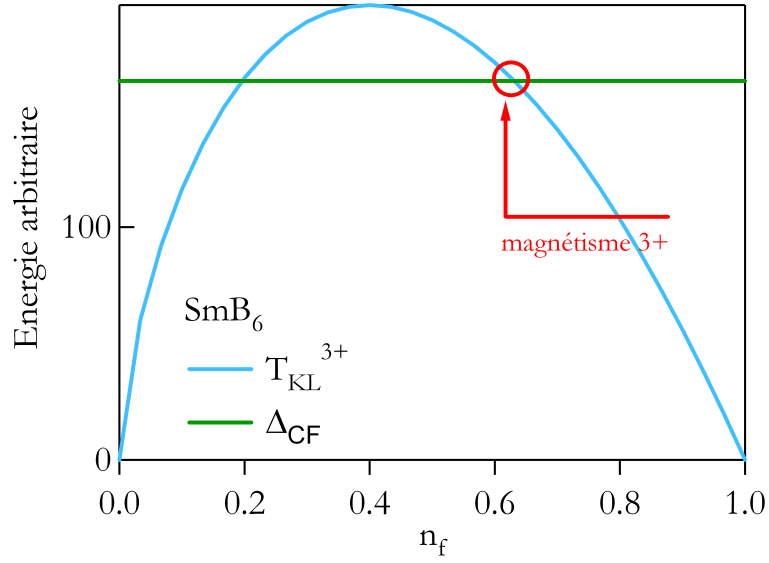


FIG. 6.6 : Comparaison de la température du réseau Kondo avec l'énergie de champ cristallin (en unité arbitraire) dans le cas du composé SmB_6 pour la configuration trivalente. Avec le critère choisi, l'ordre magnétique à longue distance peut s'établir si T_{KL}^{3+} est plus petit que Δ_{CF} .

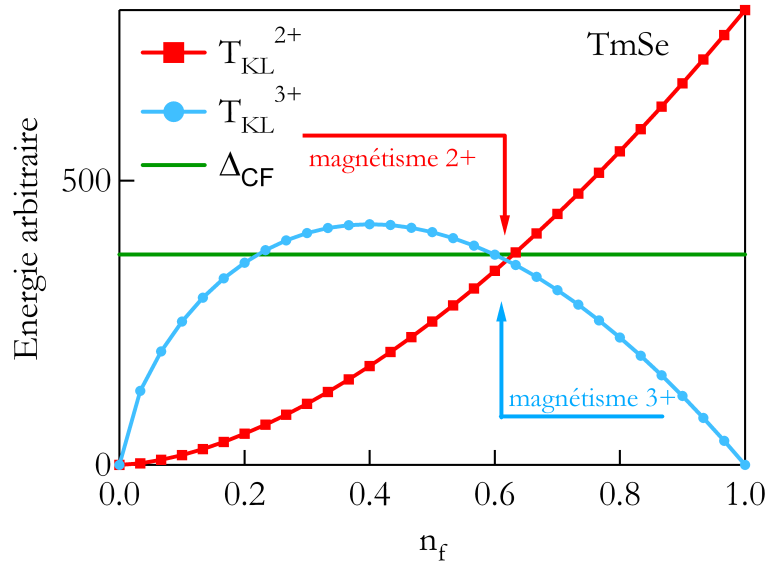


FIG. 6.7 : Comparaison de la température du réseau Kondo avec l'énergie de champ cristallin (en unité arbitraire) dans le cas du composé TmSe pour la configuration divalente ainsi que la configuration trivalente. Avec le critère choisi, l'ordre magnétique à longue distance peut s'établir si T_{KL} est plus petit que Δ_{CF} .

de type trivalent puisque l'effet Kondo devient prépondérant pour l'ion Tm^{2+} , mais n'est plus assez fort pour l'ion Tm^{3+} .

6.1.4 Validité du modèle

Dans la suite, nous allons regarder la validité de ce modèle qui a l'air simplifié de façon abusive a priori. Nous montrons d'abord que les résultats obtenus expliquent de façon satisfaisante les diagrammes de phase de TmSe , SmS et SmB_6 . Nous considérons ensuite le cas de YbInCu_4 qui vient conforter cette théorie dans un cadre plus général. Enfin nous apportons un avis contradictoire en montrant pourquoi la théorie de Kikoin ne fait aucune place à l'effet Kondo dans SmB_6 .

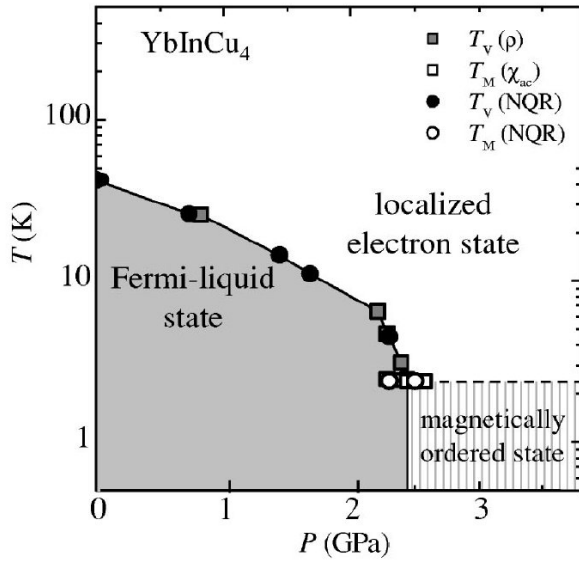
TmSe , SmS et SmB_6

Dans les trois exemples discutés ici, SmS dans la phase dorée, SmB_6 ou encore TmSe , l'allure générale du diagramme de phase qui consiste en un changement de régime sous pression (apparition du magnétisme dans le cas du Samarium ou changement de structure magnétique dans le cas du Thulium) a été expliqué de façon très simplifiée par un changement d'importance relative dans les échelles d'énergie entre l'effet Kondo et le champ cristallin. Ces considérations supposent que les fluctuations de valence peuvent être suffisamment lentes pour suivre la dynamique de spin de la configuration trivalente, et ceci même pour $n_f \sim 0.8$ comme il a été observé pour SmS et SmB_6 par NFS. Cela suggère que les corrélations entre le niveau 4f et la bande de conduction sont un facteur favorable pour ralentir les fluctuations de valence. Cela peut être lié à l'idée de représenter SmS et SmB_6 comme des "isolants excitoniques" où un électron f est éjecté vers les orbitales de conduction qui possèdent encore la même symétrie f. Cependant, comme nous le verrons plus tard, cette théorie défendue par Kikoin[KIKOIN et MISHCHENKO, 1995, CURNOE et KIKOIN, 2000a] peut impliquer l'idée contradictoire selon laquelle ce complexe excitonique garde le caractère f^6 non magnétique.

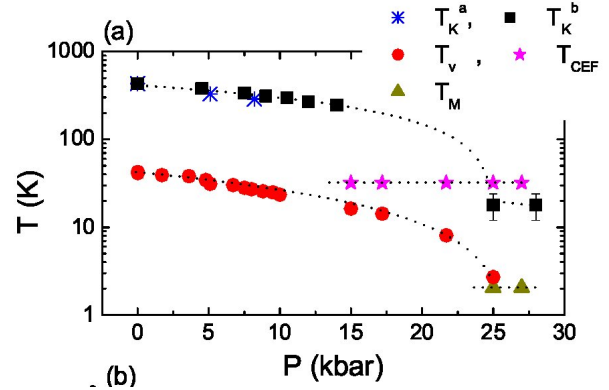
Dans le cas de TmSe , le champ cristallin diffère de celui du Samarium. Cependant nous pouvons souligner les similarités quant au comportement des deux systèmes sous pression. Jusqu'à une certaine valeur de n_f , disons $n_f \sim 0.8$, la physique semble renormalisée sur l'état divalent. Pas seulement dans les propriétés magnétiques mais aussi dans les propriétés électriques ; au dessus de cette valeur de $n_f \sim 0.8$ la physique est alors gouvernée par la configuration trivalente (conduction métallique et nature du magnétisme). Des évidences microscopiques de cette renormalisation sur l'état divalent dans SmS , SmB_6 et TmSe ont été données par la mesure des facteurs de forme par diffusion de neutrons[MIGNOT et ALEKSEEV, 1995, ALEKSEEV ET AL., 2002]. Quant à la démonstration d'une renormalisation de la fonction d'onde sur la configuration trivalente à haute pression, elle a été faite par mesure de NFS sur SmS et SmB_6 (voir chapitre 2) puisqu'à la fois la structure hyperfine magnétique dipolaire et quadripolaire est caractéristique d'une configuration trivalente. De façon macroscopique, le changement de régime pour TmSe peut se voir à pression ambiante par la forme de la chaleur spécifique très piquée (divalence) et à haute pression par la continuité de son diagramme de phase avec le composé quasitrivalent TmS .

Cas général

Le schéma décrit ici semble pouvoir s'adapter pour la plupart des composés à valence intermédiaire à base de Cérium ou d'Ytterbium. Dans le cas du Cérium, l'équilibre est inversé : $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + 5d$. Si n_f est toujours associé à la configuration 3+ magnétique, la température Kondo du réseau peut alors s'écrire $T_{\text{KL}}^{3+} = (1-n_f)^{\frac{5}{3}} \alpha D_0 N_f$ (avec $N_f = 2J + 1 = 6$). Contrairement au cas du Samarium, T_K n'atteint jamais de maximum. en fait, ceci rend bien compte du fait que la température Kondo dans le cas du Cérium ne fait que croître avec la diminution de n_f et l'augmentation de la pression. L'Ytterbium est le cas analogue du Cérium mais avec un trou à la place d'un électron sur la couche



(a) Les carrés et cercles pleins représentent la température de transition de valence (définissant le domaine du liquide de Fermi) alors que les carrés et cercle vides représente la température d'ordre du magnétisme



(b) Les carrés noirs représentent la température de Kondo, les étoiles violettes indiquent la valeur du champ cristallin et l'ordre magnétique est indiqué par les triangles verts

FIG. 6.8 : Diagramme de phase (T, p) de YbInCu_4 mesuré par NQR (a), et par mesures macroscopiques (b), d'après [KOYAMA ET AL., 2005, PARK ET AL., 2006].

4f. En réalité, il est possible d'écrire pour l'Ytterbium le même équilibre que pour le Samarium (équation 6.1) et d'en déduire les mêmes résultats.

Des mesures récentes sur le composé à valence intermédiaire YbInCu_4 viennent conforter ce petit modèle. En effet, YbInCu_4 présente aussi l'apparition de magnétisme induit par application de pression qui peut être mis en relation avec la chute de la température Kondo du système par rapport au champ cristallin. La figure 6.8(a) présente le diagramme de phase du système mesuré principalement par NQR. Jusqu'à une pression critique de l'ordre de 25 kbar, le système est dans un état de type liquide de Fermi en dessous d'une certaine température. Mais au delà de cette pression critique, un ordre magnétique apparaît. Une étude ultérieure [PARK ET AL., 2006] a explicité l'évolution des paramètres principaux tels la température Kondo et le champ cristallin (figure 6.8(b)). Il est intéressant de constater que la transition magnétique a lieu précisément au moment où la température Kondo (carrés noirs) devient inférieure à la température typique de l'énergie de champ cristallin (étoiles violettes) corroborant parfaitement l'idée annoncée.

Dans des considérations générales, il n'est pas étonnant que la température Kondo soit le paramètre clef dans le processus de renormalisation d'une configuration vers l'autre, parce que dans les composés à valence intermédiaire, puisque le niveau f est proche du niveau de Fermi, c'est l'échelle d'énergie de la température Kondo par rapport à cette différence d'énergie qui va être importante pour caractériser le système.

L'argumentation de Kikoin

Afin de garder une discussion équilibrée, nous présentons ici une vue diamétralement opposée du problème, concernant l'explication de l'apparition du magnétisme dans le composé SmB_6 . Revoyons

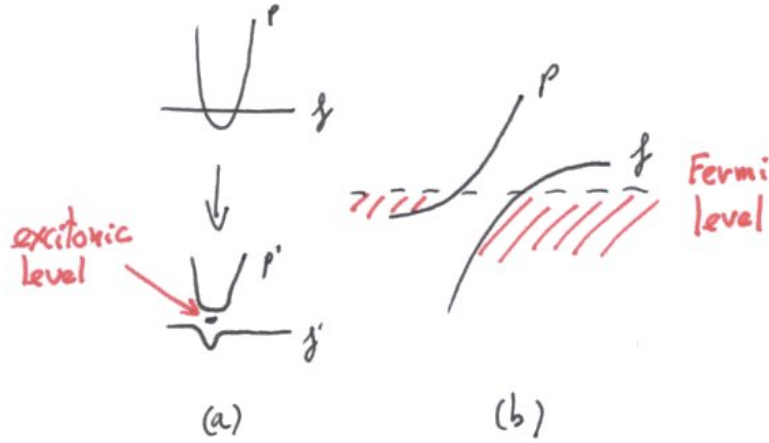


FIG. 6.9 : Représentation schématique de la situation au niveau de Fermi selon la pression dans le modèle de Kikoin. (a) représente la formation du gap d'hybridation et la position du niveau excitonique ; (b) représente comment la valence peut encore être intermédiaire même lorsque le gap est déjà fermé

ce qui se passe d'après Kikoin lorsque la pression est progressivement appliquée sur SmB_6 . Notons p_Δ la pression où le gap se ferme (9-10 GPa) et p_{3+} la pression où le composé devient trivalent (20 GPa)

Phase isolante : $0 < p < p_\Delta$ La bande f et la bande de conduction se croisent, il y a donc hybridation et formation d'un gap. Cependant le sixième électron du niveau f pouvant facilement s'éclipser dans des orbitales p de conduction conservant la symétrie f (voir chapitre 1, page 30), le niveau excitonique $f^5\tilde{p}$ qui se trouve dans le gap est très proche en énergie avec la configuration f^6 . La figure 6.9a représente la création du gap d'hybridation ainsi que la présence du niveau excitonique. Comme ces deux configurations ont la même symétrie f, il se forme un état de valence intermédiaire $\alpha f^6 + \beta f^5\tilde{p}$, ce qui peut se mettre sous la forme $f^5(\alpha f + \beta \tilde{p})$. Puisque nous avons vu que $\alpha f + \beta \tilde{p}$ garde la symétrie f, le produit total garde la symétrie f^5f , c'est à dire f^6 . Les conséquences sont claires, cet état de valence intermédiaire garde un moment $J = 0$, incluant l'absence d'effet Kondo, l'absence d'effet de champ cristallin et l'absence de magnétisme. Le comportement est bien de type divalent même si la valence n'est plus entière.

Phase intermédiaire : $p_\Delta < p < p_{3+}$ Le gap se ferme, il n'est donc plus possible de parler de cet état excitonique. L'énergie cinétique de bande devient prépondérante et le sixième électron est itinérant. Pourtant, la valence n'est toujours pas entière. En effet même si le gap est fermé, il se peut que la bande de conduction soit bien peuplée, sans que le niveau f soit tout à fait vide (figure 6.9b). L'état peut alors s'écrire $f^5 + (f \text{ et } p)$ et les propriétés liées au cœur f^5 s'expriment, le composé est magnétique.

Phase trivalente : $p > p_{3+}$ Le caractère f disparaît tellement la bande de conduction est basse par rapport au niveau de Fermi, seul le caractère f^5 reste présent.

D'après cette description, l'effet Kondo ne peut pas s'exprimer avant $p = p_\Delta$. Et pour $p > p_\Delta$, puisque l'ordre magnétique apparaît, cela signifie que la température Kondo associée est déjà trop faible. Ainsi celle-ci n'interviendrait-elle pas dans le processus. La description de Kikoin est charmante, mais elle repose sur une hypothèse très forte qui est que le complexe $\alpha f + \beta \tilde{p}$ conserve une symétrie

de type f . Nous avons vu que nous avons de bonnes raisons de penser que les fluctuations de valence puisse être ralenties suffisamment pour que ce complexe ne masque pas toujours le caractère f^5 du cœur, même à $p < p_\Delta$

6.2 Interaction RKKY dans SmB_6

Il est possible d'aborder le problème de l'établissement du magnétisme d'un autre côté. Au lieu de regarder à quel moment les phénomènes antagonistes tel l'effet Kondo vont intervenir (section précédente), il est intéressant de considérer déjà quand les interactions RKKY peuvent se développer.

6.2.1 Modèle basique

La première idée qui nous vient à l'esprit pour essayer de rendre compte de l'interaction RKKY, est de tenter de quantifier ce potentiel d'interaction de la même façon que celle avec laquelle la température Kondo avait été estimée. Mais désormais, nous négligeons l'effet Kondo pour nous concentrer sur l'interaction RKKY. L'interaction RKKY s'écrit normalement

$$V_{\text{RKKY}} \propto \frac{\cos k_F r}{r^3} \quad (6.7)$$

Il faut donc exprimer r et k_F en fonction de n_f pour regarder la dépendance de cette interaction.

Cependant, le point qui est crucial pour que le magnétisme s'installe dans SmB_6 est le nombre de sites qui sont magnétiques à un instant donné. En considérant que les fluctuations de valence sont assez lentes pour que des interactions d'échange aient lieu entre les différents sites où un moment magnétique se trouve localisé et pour savoir si une information se trouve véhiculée macroscopiquement sur un réseau de type cubique comme dans SmB_6 , il faut faire appel à la théorie de la percolation.

La théorie de percolation se résume rapidement en l'étude de savoir si oui ou non un chemin va pouvoir être établi entre deux points d'un réseau, sachant que pour chaque site du réseau, le passage est, soit permis, soit bloqué avec une certaine probabilité. Il existe une probabilité limite appelée seuil de percolation pour laquelle le chemin va être établi. En regardant nos sites de Samarium comme magnétiques avec une certaine probabilité (liée à la valence et n_f) le "passage" est celui de l'information magnétique et de l'établissement de l'ordre magnétique.

La théorie de la percolation peut nous donner une estimation de ce seuil. Il vaut 0.312 pour un réseau cubique[VANDEWALLE et DORBOLO, 2006].

En considérant les valeurs de la valence données dans la section précédente, ce seuil de percolation est donc largement atteint (même à pression ambiante d'ailleurs) et pourtant la magnétisme ne semble pas s'installer à longue distance avant une valeur bien plus élevée. Même si de l'ordre à courte distance semble être détecté par NFS.

6.2.2 Le gap et l'interaction RKKY

Fermeture du gap

L'ingrédient nécessaire à l'interaction d'échange de type RKKY entre des moments locaux est la présence d'électrons de conduction. Dans la phase isolante de SmB_6 , évidemment, aucun électron de conduction n'est relâché. C'est pourquoi, même si les sites magnétiques sont présents en assez grande quantité d'après l'argument précédent, la présence du gap (l'absence d'électrons de conduction) ne permet pas l'instauration d'un ordre magnétique.

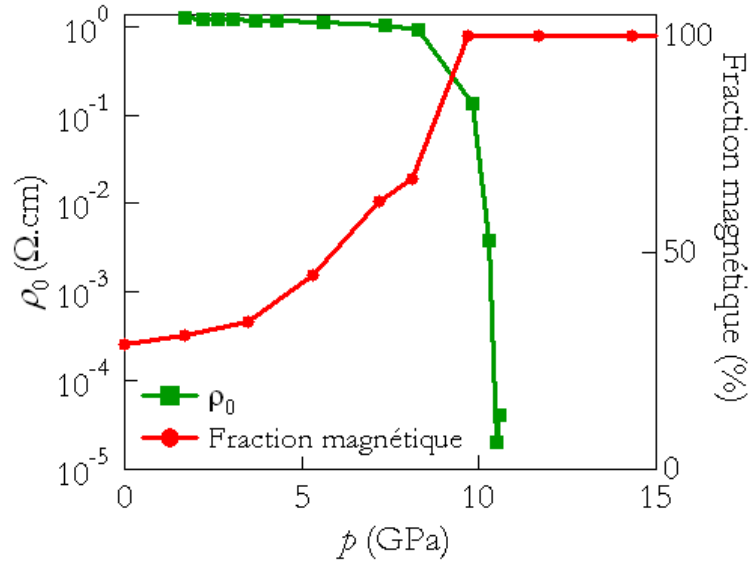


FIG. 6.10 : *Dépendance en pression de la résistivité résiduelle comparée à celle de la fraction magnétique déduite des mesures de NFS*

D'après ce point de vue, il est tout à fait normal que la fermeture du gap, et le relâchement d'électrons de conduction soient accompagnés de l'établissement d'un ordre magnétique, puisque les interactions RKKY peuvent alors s'établir.

6.2.3 Explication de l'ordre à courte distance observée

Un résultat intrigant

À basse pression, lorsque SmB_6 présente toujours un gap, l'ordre magnétique n'est pas encore établi. Le comportement semble tout à fait similaire à la phase basse pression de la phase dorée de SmS . Et pourtant, dans SmB_6 de l'ordre à courte distance a été observé (voir chapitre 1). Cela constitue certainement l'aspect le plus intrigant de SmB_6 . Alors que le gap est largement ouvert, et que la résistivité résiduelle ne varie pas tant que ça, le composé possède déjà un ordre magnétique local.

La figure 6.10 illustre ce propos en représentant simultanément la fraction magnétique déduite des mesures de NFS (chapitre 1) et la résistivité résiduelle représentant le transport électronique macroscopique (chapitre 4). La résistivité est parfaitement cohérente avec le diagramme de phase (figure 4.12, page 85) macroscopique détaillé précédemment. La résistivité chute de plusieurs ordres de grandeur au moment précis où SmB_6 transite d'une phase non magnétique à une phase magnétique.

Phase non magnétique ? Cela dépend des échelles d'observation puisque la fraction de NFS indique clairement qu'il y a de l'ordre à courte distance qui s'établit dès pression ambiante et de plus en plus jusqu'à obtenir effectivement un ordre complètement magnétique lorsque l'ordre est vu macroscopiquement.

Vers l'idée du gap anisotrope

Il semble délicat d'expliquer l'établissement de l'ordre à courte distance dans la phase basse pression (alors que le gap est encore présent) dans le schéma considérant la présence d'électrons de conduction indispensable pour obtenir des interactions RKKY.

Le chapitre précédent, a laissé penser que le gap pourrait être anisotrope. Il est intéressant de revenir sur cette idée puisque, un gap plus faible dans certaines directions pourrait signifier que des corrélations puissent s'établir peut être très localement. Le fait que ce phénomène ne se produise que pour SmB₆ et non pas pour SmS est un argument de plus pour soupçonner la responsabilité du gap. En effet, en nous aidant de calculs de bandes, nous allons voir la différence entre ces deux composés et tenter de cerner la particularité du gap dans le cas de SmB₆.

6.3 La nature du gap de SmB₆

Cette fois encore, avant de commencer la deuxième discussion concernant la nature du gap de SmB₆, il nous paraît donc important de présenter des résultats annexes pouvant aider à la compréhension du sujet. Il s'agit ici de calculs de bandes réalisés sur SmS et SmB₆.

6.3.1 Calculs de bande

Procédure de calcul

Dans la méthode de calcul de bande [MATAR, 2004], il s'agit en premier lieu de choisir des approximations physiques adaptées. D'un côté la symétrie du cristal et d'autres propriétés physiques peuvent imposer certains paramètres. D'un autre côté, il faut choisir une approximation de type mono électronique. L'approximation standard consiste à exprimer l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} ¹ en fonction d'une fonctionnelle de densité $\rho(r)$, il s'agit de la LDA (Local density approximation).

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r)dr \quad (6.8)$$

Pour réaliser des calculs de bandes impliquant des électrons très localisés (électrons 4f), cette technique a été récemment remplacée par la technique dite de LSDA + U [ANISIMOV ET AL., 1991] et [YARESKO ET AL., 2003] (Local Spin Density Approximation + interaction coulombienne U). Cette amélioration a le mérite de prendre en compte à la fois le spin, et les interactions coulombiennes entre particules localisées (électrons f par exemple). Dans un deuxième temps, il faut se fixer des paramètres pour le calcul numérique en choisissant une forme de potentiel, une base de fonctions, et éventuellement des critères quant à la prise en compte des effets relativistes ou des électrons de cœur.

Cette technique a été utilisée pour étudier les composés à valence intermédiaire SmS dans la phase dorée et SmB₆ [ANTONOV ET AL., 2002a, ANTONOV ET AL., 2002b, ANTONOV ET AL., 2004].

Résultats

Les résultats des calculs de bandes sont donnés sur la figure 6.11 ; les courbes de dispersion sont juxtaposées aux densités d'état cumulées. Dans la partie 6.11(a), les configurations extrêmes à valence entière 2+ et 3+ sont successivement représentées pour SmS. Quant à la partie 6.11(c) elle représente les configurations extrêmes 2+ et 3+ pour SmB₆. Des zooms sur le niveau de Fermi dans la configuration divalente sont représentés pour chaque configuration. Voyons ce qui se passe pour chaque composé lorsque la configuration évolue de 2+ à 3+.

Dans le cas de SmS divalent, le niveau de Fermi se situe juste au niveau du gap entre le niveau 4f et les bandes 5d : le niveau f est complètement occupé. Lorsque la pression augmente, la situation évolue vers l'état trivalent où le gap est fermé et la bande de conduction passe en dessous du niveau de Fermi de telle sorte que le niveau f se retrouve inoccupé. Dans le cas de la phase dorée de SmS à basse pression, le zoom (figure 6.11(b)) montre que la situation est assez subtile : Il ne s'agit pas d'un

¹Il s'agit de la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree

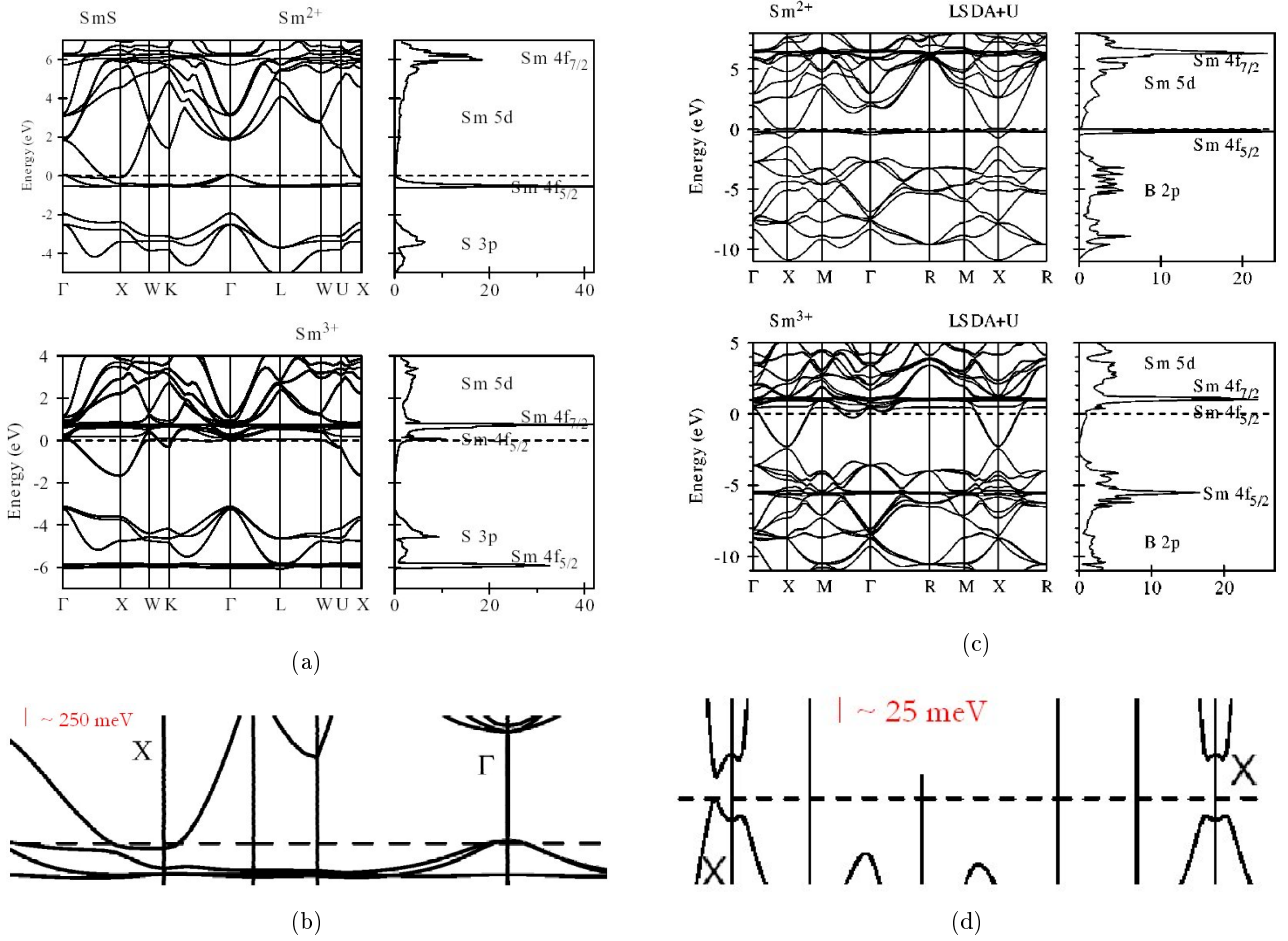


FIG. 6.11 : *Calculs de bandes réalisés sur les composés à valence intermédiaire SmS (a,b) dans la phase dorée et SmB_6 (c,d), d'après [ANTONOV ET AL., 2002a, ANTONOV ET AL., 2002b, ANTONOV ET AL., 2004]. (b) et (d) représentent les zooms au niveau de Fermi dans la configuration divalente. Attention à la différence d'échelle : le trait rouge correspond à 250 meV dans le cas de SmS mais seulement à 25 meV dans la figure correspondant à SmB_6 .*

gap clair puisque le niveau 4f commence à se dépeupler légèrement selon la direction Γ alors que la bande de conduction se dépeuple aussi selon la direction X. C'est ce phénomène qui est responsable du mélange de valence dans SmS : L'hybridation est quasi inexistante. Évidemment, selon la direction Γ et la direction X, il n'existe pas de gap, mais la densité de porteur étant très faible, il s'agit de considérer le gap entre le niveau 4f et la bande 5d. Dans ce cas, il existe toujours un gap direct dans toutes les directions du cristal qui est toujours au moins de l'ordre de 150 meV. Cette situation est assez proche de ce qui se passe dans les semi métaux.

Quant à SmB₆, un petit gap direct de l'ordre de 23 meV est présent à pression nulle entre le niveau 4f ($4f_{\frac{5}{2}}$) et les bandes 5d. La situation est complètement différente cependant. Le zoom au niveau de Fermi (figure 6.11(d)) montre clairement que le gap est présent partout (même de façon indirecte contrairement à SmS). Attention, l'échelle est beaucoup plus petite, et le gap de SmB₆ est beaucoup plus faible. De plus, la raison de la valence intermédiaire est ici l'hybridation. Comme nous l'avions déjà remarqué au chapitre 1, ceci se voit naturellement dans la forme des bandes calculées. Dans la direction X, la partie supérieure de la bande inférieure acquiert le caractère de la bande supérieure et inversement. Lorsque la pression augmente, SmB₆ évolue lui aussi vers l'état trivalent où la bande 5d est descendue par rapport au niveau de Fermi. Cette bande est occupée mais le 6ème niveau 4f est inoccupé. Ces résultats de calcul de bande vont être un élément important dans la comparaison de SmS avec SmB₆.

La première différence qui peut d'ores et déjà être prise en compte est la différence de symétrie. SmS a une structure de type NaCl (cubique face centrée) alors que SmB₆ a une structure cubique centrée. C'est cette différence de symétrie qui permet aux bande de SmB₆ de s'hybrider contrairement à celle de SmS.

6.3.2 Comparaison du magnétisme SmS/SmB₆

Le deuxième élément de comparaison est le magnétisme qui apparaît sous pression. Un point intéressant est de comparer le magnétisme observé dans SmS et SmB₆ à ce qui se passerait pour des terres rares normales. Dans les terres rares normales, la valeur de la température de Néel dépend principalement de trois choses : la densité au niveau de Fermi ($N(E_F)$), le couplage entre les électrons 5d et les électrons 4f (I qui varie en Γ^2 si on considère le terme d'échange de l'hamiltonien $\Gamma \vec{S} \cdot \vec{s}$) et un facteur atomique représentant le moment local créé au niveau de la terre rare (dG)

$$T_N = N(E_F)^2 I dG \quad (6.9)$$

dG est appelé facteur de De Gennes. Il dépend des caractéristiques atomiques de la terre rare :

$$dG = (g - 1)^2 J(J + 1) \quad (6.10)$$

où g est le facteur de Landé qui a déjà été explicité page 18. Ce facteur permet de renormaliser toutes les terres rares les une sur les autres parce que pour une même famille, la densité d'état au niveau de Fermi et le couplage entre électrons 4f et 5d est censé rester constant.

Le gadolinium va être pris comme point de départ en tant que terre rare trivalente. Le gadolinium a 7 électrons sur la couche f, donc $L = 0$, $S = \frac{7}{2}$, $J = \frac{7}{2}$, $g = 2$ et $dG^{\text{Gadolinium}} = 15.75$. D'un autre côté, le Samarium n'a que 5 électrons ce qui donne $g = 0.286$ et $dG^{\text{Samarium}} = 4.46$. Il est ensuite possible de renormaliser les valeurs de T_N .

$$T_N^{\text{Samarium}} = T_N^{\text{Gadolinium}} \frac{dG^{\text{Samarium}}}{dG^{\text{Gadolinium}}} \quad (6.11)$$

Pour GdB_6 la littérature annonce une température d'ordre de 15.5 K[HACKER ET AL., 1971] et pour GdS , une température d'ordre de 40 à 45 K[HAUGER ET AL., 1976]. D'après ces valeurs les températures d'ordre de SmS et SmB_6 sont calculées :

- $T_N^{\text{SmB}_6} = 4.4 \text{ K}$
- $T_N^{\text{SmS}} = 12 \text{ K}$

Ces valeurs calculées sont nettement en dessous de ce qui a été mesuré expérimentalement (typiquement un facteur deux ou trois). Ce phénomène n'est pas du tout extraordinaire puisque le Samarium fait partie des éléments légers qui ne s'inscrivent presque jamais dans la renormalisation de De Gennes ; en effet, les valeurs trouvées pour le Samarium sont toujours typiquement deux à trois fois trop importantes[CANFIELD, 2006]. La raison de ces différences est certainement que le terme I d'interaction entre la bande 4f et la bande 5d est deux à trois fois plus important dans le cas du Samarium. Ceci est sans aucun doute lié au phénomène de valence intermédiaire et au fait que la nature de l'échange elle-même est différente de celle des terres rares normales. Dans les composés Kondo, l'échange J peut s'exprimer

$$JN(E_F) = \frac{\Delta}{E_0} \quad (6.12)$$

Δ est la largeur du niveau lié virtuel et E_0 sa position par rapport au niveau de Fermi[FLOUQUET, 2005]. Dans tous les cas, les deux composés SmS et SmB_6 semblent se comporter de façon similaire par rapport à ce qui est attendu par la théorie de De Gennes (c'est à dire une sous estimation d'un facteur 2 à 3). De plus le magnétisme semble apparaître dans les deux composés pour une valeur seuil de n_f de l'ordre de 0.8 ; Cette valeur traduit une valeur seuil de l'échange si le précédent modèle de type Kondo est accepté. De ce point de vue, la physique de SmS et SmB_6 semble donc similaire. De plus, d'après les expériences de NFS, les états fondamentaux à la fois de SmS et de SmB_6 semblent être le Γ_8 alors que les théories prédisent que la symétrie de SmS imposerait un fondamental de type Γ_7 .

D'un autre côté, il est intéressant de regarder comment les diagrammes de phases se renormalisent entre eux. Pour les composés à base de Thulium, il avait été possible de renormaliser les comportements de TmSe et de TmS , l'un sur l'autre. Seule la physique du Thulium semblait entrer en jeu et le ligand n'influait qu'en jouant sur le paramètre de maille. Dans le cas du Samarium, la situation est toute différente. Même si la compressibilité plus grande de SmS explique pourquoi la valence du Samarium peut évoluer de 2 à 3 sous pression beaucoup plus rapidement que dans le cas de SmB_6 , les résultats ne peuvent pas facilement se renormaliser de façon simple. En effet, les rapports de compressibilités sont de l'ordre de un sur deux ($0.5 \times 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$ pour SmS [HAILING ET AL., 1984] et $0.9 \times 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$ pour SmB_6 [TAMAKI ET AL., 1985]), donc en ramenant l'apparition du magnétisme de SmB_6 à des pressions de type SmS , l'ordre magnétique apparaîtrait tout de même trop tard (aux alentours de 6 GPa au lieu de 2 GPa).

Cet argument s'ajoute à celui des diagrammes de bandes que nous venons de voir dans la section précédente et qui trahissaient déjà une différence importante entre les deux composés. SmB_6 présente un gap direct d'hybridation alors que SmS montre un gap typique d'un semi métal dans l'état de valence intermédiaire. Ces différences proviennent essentiellement des symétries différentes entre les deux composés. Le point clef reste que la structure de bande de SmB_6 , due à cette hybridation est très compliquée. Cependant, les calculs de bandes ne font jamais intervenir des gaps multiples. C'est pourquoi l'idée d'un gap unique mais très anisotrope nous semble une nouvelle piste à explorer.

6.3.3 Un gap anisotrope

Il est vrai que nous avons constaté que deux gaps peuvent être observés expérimentalement (voir chapitre 1). L'idée d'un seul gap anisotrope n'est donc pas de nier l'existence de deux échelles d'énergies. Au contraire, l'idée d'un gap anisotrope est consistante avec des échelles d'énergie différentes

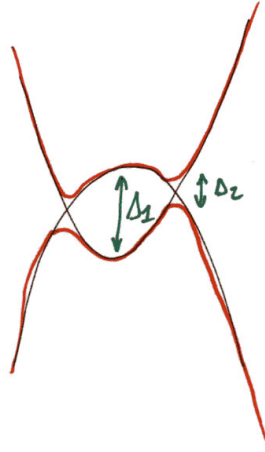


FIG. 6.12 : Mécanisme possible de formation du gap anisotrope. En noir, les bandes originales, en rouge les bandes résultantes de l'hybridation et en vert, les deux gaps d'énergies caractéristiques différentes formés

observées selon la sensibilité à telle ou telle direction de l'espace. Cette hypothèse permet aussi plus facilement d'expliquer la dispersion des résultats qui avait été obtenus lorsqu'il s'agissait de caractériser le gap de SmB_6 (voir tableau page 25). Enfin pour finir notre justification de base, cette idée a été largement motivée par les expériences de contraintes uniaxiales qui ont mis en évidence de façon claire des effets d'anisotropie dans SmB_6 (voir chapitre 4) ; voyons maintenant comment cette idée se justifie et se défend par rapport aux mesures expérimentales et aux théories.

Représentation graphique du gap anisotrope

Typiquement dans la direction où l'hybridation est la plus forte, deux bandes se rencontrent, et il en résulte deux nouvelles bandes hybridées. Le schéma proposé est représenté figure 6.12. De façon schématique, l'hybridation de deux bandes de type parabolique, ou plus généralement qui ont un maximum et un minimum vont transférer leur maximum ou leur minimum à l'autre bande, d'où création de deux ordres de grandeur de gap différent Δ_1 et Δ_2 .

Interprétation de l'ordre local mesuré par NFS

Selon ces directions privilégiées, où le gap est fortement réduit, il est possible d'imaginer que localement la physique se passe comme si un électron de conduction était relâché pouvant induire les interactions RKKY et provoquer des corrélations entre Samarium. Lorsque la pression augmente, la zone dans l'espace réciproque où le gap devient suffisamment petit (Δ_2) s'élargit petit à petit et les corrélations entre Samarium augmentent. Cependant, il existe toujours un gap et les électrons de conduction ne sont pas complètement itinérants, donc il ne peut pas s'établir plus que des corrélations locales. C'est certainement un effet directionnel similaire à ce qui se passe dans le magnétisme à basse dimension. En revanche, dès que les électrons sont réellement itinérants, le magnétisme apparaît de façon complète. Voilà qui pourrait expliquer ce qui apparaît sur la figure 6.10 présenté précédemment.

Interprétation des mesures uniaxiales

Le chapitre précédent avait montré de légères contradictions : A très faible pression, la résistivité résiduelle bouge très facilement alors que le gap était très constant ; même si la variation attendue n'était pas si grande, elle n'avait pas pu être mesurée. Dans l'hypothèse des deux échelles d'énergie Δ_1 et Δ_2 d'un même gap anisotrope, il est très vraisemblable que Δ_2 soit responsable de la valeur

de la résistivité résiduelle, puisqu'il contrôlera ce qui se passera à basse température alors que Δ_1 correspondra plus volontiers à la mesure déterminée dans les graphes de type Arrhenius. De façon plus rigoureuse, la résistivité résiduelle n'est pas un effet de moyenne, il s'agit à basse température de la conduction d'un certain canal qui peut être lié à Δ_2 ; d'un autre côté, la mesure du gap d'après la loi d'Arrhenius est un effet de moyenne qui au final se rapprochera plus du grand gap.

Une pression, qui plus est de type uniaxiale, si elle est très faible (quelques kilobars) aura tendance à faire diminuer le gap Δ_2 mais son influence sur le gap Δ_1 n'est pas si claire. En effet, dans l'image ou les deux bandes se recouvrent de plus en plus, il est possible que dans un régime de basse pression, le gap Δ_1 ne diminue pas tout de suite même au contraire.

Caution théorique

C'est la théorie de Hanzawa que nous avons déjà détaillée (voir chapitre 1 page 29) qui apporte une caution théorique à ce schéma simple. Le gap obtenu est alors un pseudo gap d'hybridation. C'est essentiellement l'influence du champ cristallin (et donc de la symétrie) qui intervient pour former ce genre de gap.

Dans le cas de SmB_6 , les mesures de NFS ont indiqué que le fondamental est un Γ_8 . C'est une des hypothèses qui permet à Hanzawa d'obtenir un pseudogap d'hybridation d'après ces calculs.

Cette idée du gap d'hybridation qui avait progressivement été abandonnée revient à la mode avec la théorie de Hanzawa. Une nouvelle expérience vient à nouveau de confirmer la consistance de cette théorie en mesurant la dynamique de relaxation des porteurs photo-excités dans SmB_6 . Elle confirme que la recombinaison des porteurs est gouvernée par un petit gap de type hybridation [DEMSAR ET AL., 2006].

Conclusion

L'idée de cette thèse était d'attaquer le problème des transitions de phases quantiques d'un point de vue original. Pour étudier l'effet de la valence dans ce genre de transitions, nous avons choisi un système type dans lequel la valence varie énormément. Il s'agit du composé SmB_6 . Le travail expérimental a consisté à explorer le comportement de ce composé sous très haute pression (supérieures à 10 GPa).

La première conclusion de ce travail concerne le diagramme de phase de ce composé. D'une part, une combinaison de mesures microscopiques et macroscopiques ont permis de mettre en évidence et de caractériser l'apparition d'une nouvelle phase magnétique sous pression. En effet, au delà d'une pression critique de l'ordre de 10 GPa, les mesures de NFS montrent que 100% des sites sont magnétiques et les mesures de chaleur spécifique, voient se développer une claire anomalie magnétique.

D'autre part, des mesures de transport sous pression réalisées pour la première fois dans de bonnes conditions d'hydrostaticité situent de façon fiable la pression critique de la transition isolant-métal à la même pression $p_c \sim 10$ GPa. De plus, ces mesures qui ont été reproduites présentent pour la première fois une anomalie magnétique pour les mesures au delà de p_c . La coïncidence entre l'apparition de la phase magnétique et l'apparition de la phase métallique est établie.

Parallèlement, d'autres mesures de microcalorimétrie sous pression ont été réalisées de façon complémentaire sur des composés voisins comme SmS , TmSe et TmS . Cela a permis de formuler un processus général de renormalisation de la fonction d'onde dans les composés à valence intermédiaire. L'idée est d'expliquer que le composé présente une transition macroscopique d'un état correspondant à une valence entière, à un autre état correspondant à une autre valence entière, alors que de part et d'autre le composé est toujours dans l'état de valence intermédiaire.

Le modèle simple qui explique ce phénomène compare l'énergie caractéristique de type Kondo pour le réseau par rapport à une autre échelle d'énergie qui est l'écart de champ cristallin typique. La température Kondo pour le réseau est postulée et dépend du nombre d'occupation du niveau $4f$ qui est lui-même lié à la valence. Pour un nombre d'occupation critique la température Kondo n'est plus compétitive par rapport à l'écart de champ cristallin, et l'ordre magnétique peut alors s'établir.

La deuxième réflexion menée dans ce travail concerne plus particulièrement la nature microscopique de SmB_6 . Le point de départ est le constat que les mesures de transport dans les cellules Bridgman ne donnaient pas de résultats fiables à cause de la moins bonne homogénéité de pression. C'est à dire que le composé SmB_6 est extrêmement sensible aux variations de pressions locales. L'idée est que l'origine de cette sensibilité puisse être dans les différences de comportement selon les différentes directions du cristal.

Des expériences de résistivité sous contraintes uniaxiales ont mis en évidence une forte anisotropie dans la résistivité résiduelle avec un effet beaucoup moins marqué dans le gap. Ce résultat relance la polémique sur la nature du gap. Nos résultats semblent confirmer une récente théorie qui réhabilite le gap d'hybridation sous une forme plus sophistiquée : le pseudogap d'hybridation.

Dans cette image, le niveau f et la bande de conduction s'hybrident en prenant en compte l'anisotropie due au champ cristallin. C'est pourquoi le gap est plus faible et anisotrope. Il est donc possible d'obtenir différentes échelles d'énergie pour expliquer l'allure de la résistivité avec un seul gap qui serait anisotrope et qui serait une alternance de parties à fort gap et de parties à faible gap.

Maintenant que le diagramme de phase de SmB_6 est bien déterminé et que le système présente effectivement une transition de phase vers un état magnétique, le prochain centre d'intérêt est d'explorer soigneusement la région critique à très basse température. Les fluctuations de valence peuvent dans certains cas être un élément décisif pour induire des phénomènes exotiques et pourquoi pas de la supraconductivité.

Conclusion (English)

The basic idea of this PhD was to look at the problem of quantum phase transitions from an original point of view. to study the effect of valency in this kind of transitions, we chose a system in which the valence changes a lot. Therefore, we focused on SmB_6 . The experimental work consisted in exploring the behaviour of this compound under very high pressure (higher than 10 GPa).

The first conclusion of this work is related to the phase diagram of this compound. From one hand, a combination of microscopic and macroscopic measurements evidenced and characterized the appearance of a new long range magnetic phase under pressure. Indeed, beyond a critical pressure of around 10 GPa, NFS measurement shows that 100% of the Sm sites becomes magnetic and the specific heat measurement see the growth of a clear magnetic anomaly.

On the other hand, transport measurements under pressure, realised for the first time in very hydrostatic conditions give, with a reliable way, the value of the critical pressure of the insulator to metal transition which is also found to be $p_c \sim 10$ GPa. Moreover this measurement has been reproduced and for the first time, a magnetic anomaly is seen on the resistivity curves for the highest pressures ($p > p_c$). The coincidence between the onset of the metallic and magnetic phases has been established.

In the same time, other microcalorimetry measurements have been undertaken on the neighbour compounds SmS , TmSe and TmS . It was really useful to express a general idea about the process of renormalization of the wavefunctions in the intermediate valence compounds. Indeed, the idea is to explain that the compounds present a macroscopic transition from a state corresponding to the an integer configuration to another state corresponding to another integer configuration whereas the compound is always in the intermediate valence regime.

The basic model which can explain that compare the energy scale of the Kondo effect for the lattice and the energy splitting for the crystal field. The Kondo lattice temperature is assumed and depends mainly on the occupation number which is directly linked to the valence. For a threshold value of the occupation number, the Kondo lattice temperature is not competitive anymore and magnetism can appear.

The second direction for this conclusion is the microscopical aspect of the physics of SmB_6 , concerning especially the very nature of the gap. The starting point is the observation that measurements in Bridgman cells didn't give reliable results due to pressure inhomogeneities. That means that the compound SmB_6 is very sensitive to pressure gradients. One idea is that this sensitivity might come from the anisotropy of this compound.

Therefore, resistivity under uniaxial stress measurements have been set up and evidenced a strong anisotropy in the residual resistivity measured. The effect on the gap was much more weak or even absent. These results could definitely be understood within the framework of only one gap which would be anisotropic. This is the theory developed by Hansawa who consider an hybridization gap which would be anisotropic due to crystal field effects. Therefore two energy scales could be found in this only one gap.

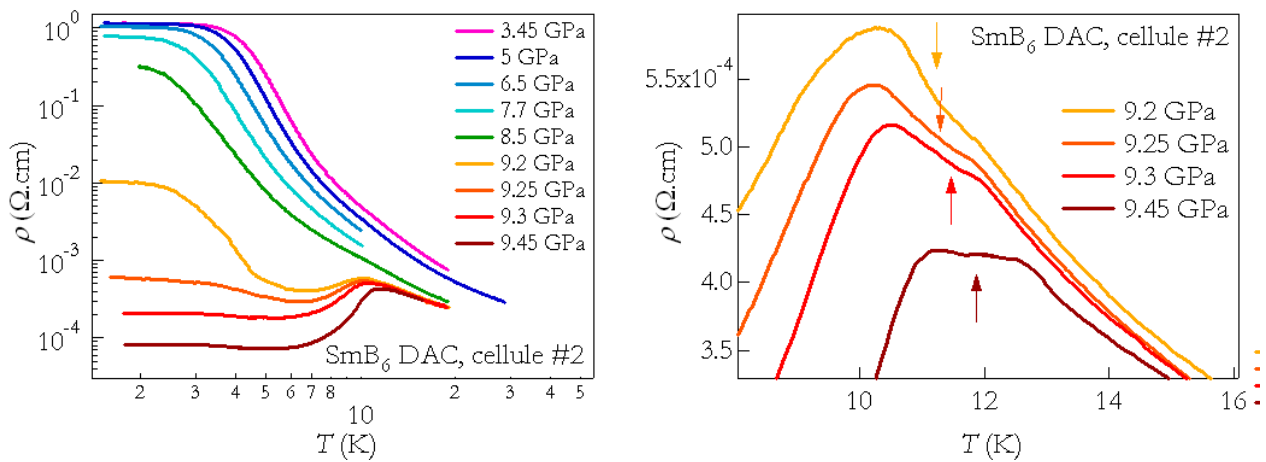
Now, the phase diagram of SmB_6 under pressure is well established. The system really has a magnetic phase at high pressure. So, the next step is to study carefully the critical region at low temperature. Valence fluctuations might in certain conditions induce some interesting phenomena, and why not, superconductivity?

Annexe : Reproduction des mesures de transport dans la cellule diamant

Pour ne pas alourdir le chapitre 4 de graphiques supplémentaires, nous avons préféré rapporter ici les mesures complémentaires qui ont été réalisées sur une deuxième cellule à enclume diamant. En effet, les résultats présentés au chapitre 4 étant si différents de ce qui avait été mesuré précédemment, il était sage de vouloir reproduire ces mesures dans une nouvelle cellule à enclume diamant.

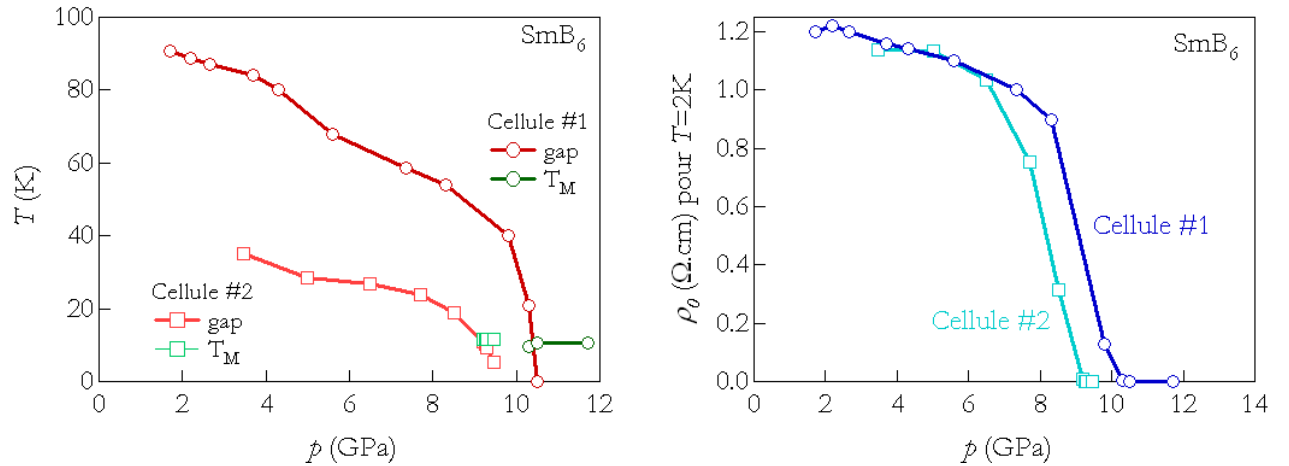
Voici donc sur la figure 6.13(a) les résultats de la deuxième cellule contenant un échantillon du même lot que ceux obtenus sur la première cellule (figure 4.10, page 82). Les résultats sont relativement bien reproduits, puisque le comportement de SmB_6 est en première approximation le même sous l'effet de la pression. En effet, la résistivité résiduelle ne varie que très peu jusqu'à une certaine pression (ici environ 9 GPa) où sa valeur chute très rapidement en quelques kilobars seulement. Évidemment, un léger décalage en pression est observé, puisque cette pression de seuil est de quelques kilobars plus faible que dans le cas de la première cellule, mais cette différence reste négligeable par rapport aux différences constatées avec les cellules bridgman. De plus, une anomalie magnétique est observée pour les courbes à haute pression. Cette observation est mise en évidence sur la figure 6.13(b). Les températures d'ordre sont toujours très cohérentes avec ce qui avait été mesuré sur la précédente cellule.

Afin de bien regarder la différence entre ces deux cellules, il est intéressant de tracer simultanément le diagramme de phase obtenu pour chacune des cellules. Ceci est réalisé sur la figure 6.14(a). Il est



(a) Deuxième série de mesure d'un échantillon de SmB_6 dans une cellule diamant. Résistivité mesurée pour quelques pressions : 3.45, 5, 6.5, 7.7, 8.5, 9.2, 9.25, 9.3 et 9.45 GPa (b) Zoom sur les anomalies magnétiques détectées lors des mesures à haute pression, pour 9.2, 9.25, 9.3 et 9.45 GPa

FIG. 6.13 : Résistivité dans la deuxième cellule à enclumes diamant



(a) Diagrammes de phase déduit des mesures de résistivité pour chaque cellule. Le gap est représenté en rouge, et la température d'ordre en vert. La première cellule correspond aux cercles (courbes foncées) et la deuxième aux carrés (courbes claires).

(b) Evolution de la résistivité résiduelle prise à 2 K en fonction de la pression dans le cas des deux cellules à enclume diamant (la première avec les cercles et la courbe foncée, et la seconde avec les carrés et la courbe claire).

FIG. 6.14 : Comparaison des résultats obtenus dans les deux cellules à enclumes diamant

clair que la même physique est observée, même si les deux échantillons ont des valeurs du gap assez différentes, et si un décalage de plusieurs kilobars est observé dans la fermeture du gap et l'observation de l'apparition du magnétisme. En effet, dans les deux cas, le magnétisme apparaît au moment précis où le gap devient aussi faible que la température d'ordre, et ceci est parfaitement reproductible, et pour des valeurs de la pression critique très semblables par rapport aux précédentes mesures.

Pour confirmer cette idée que nous avons à faire uniquement à un léger décalage en pression, il est possible de regarder aussi l'évolution de la résistivité résiduelle (prise à 2 K) dans les deux cellules. La figure 6.14(b) montre que le comportement de celle-ci est vraiment le même à un léger décalage en pression près.

Bibliographie

- [ALEKSEEV ET AL., 1989] P. A. ALEKSEEV, A. S. IVANOV, B. DORNER, H. SCHÖBER, K. A. KIKOIN, A. S. MISHENKO, V. N. LAZUKOV, E. S. KONOVALOVA, Y. B. PADERNO, A. Y. RUMYANTSEV et I. P. SADIKOV. Lattice dynamics of intermediate valence SmB_6 . *Europhysics letter*, **10**(5), 457–463 (1989).
- [ALEKSEEV ET AL., 1993] P. A. ALEKSEEV, V. A. LAUKOV, R. OSBORN, B. D. RAINFORD, I. P. SADIKOV, E. S. KONOVALOVA et Y. B. PADERNO. Neutron scattering study of the intermediate-valent ground state in SmB_6 . *Europhys. Lett.*, **23**, 347 (1993).
- [ALEKSEEV ET AL., 1997] P. A. ALEKSEEV, J.-M. MIGNOT, V. N. LAZUKOV, I. P. SADIKOV, Y. B. PADERNO et E. S. KONOVALOVA. Influence of the mixed-valences state on the magnetic excitation spectrum of SmB_6 based compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, **133**, 230 (1997).
- [ALEKSEEV ET AL., 2002] P. A. ALEKSEEV, J.-M. MIGNOT, A. OCHIAI, E. V. NEFEODOVA, I. P. SADIKOV, E. S. CLEMENTYEV, V. N. LAZUKOV, M. BRADEN et K. NEMKOVSKI. Collective magnetic excitations in mixed-valence $\text{Sm}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{S}$. *Phys. Rev. B*, **65**, 153201 (2002).
- [ALEKSEEV ET AL., 1995] P. A. ALEKSEEV, J. M. MIGNOT, J. ROSSAT-MIGNOD, V. N. LAZUKOV, I. PSADIKOV, E. S. KONOVALOVA et Y. B. PADERNO. Magnetic excitation spectrum of mixed-valence SmB_6 studied by neutron scattering on a single crystal. *J. Phys. : Condens. Matter*, **7**, 289 (1995).
- [ALLEN ET AL., 1979] J. W. ALLEN, B. BATLOGG et P. WACHTER. Large low temperature hall effect and resistivity in mixed valent SmB_6 . *Phys. Rev. B*, **20**(12), 4807 (1979).
- [AL'TSHULER et BRESLER, 1997] T. S. AL'TSHULER et M. S. BRESLER. Jahn-Teller effect on Sm^{3+} ions in fluctuating-valence compounds. *JETP Lett.*, **66**, 681 (1997).
- [AL'TSHULER et BRESLER, 2003] T. S. AL'TSHULER et M. S. BRESLER. Electron paramagnetic resonance in Kondo insulators. *JETP Lett.*, **78**, 865 (2003).
- [ALTSHULER ET AL., 1984] T. S. ALTSHULER, V. N. MIRONOV, G. G. KHALIULIN et D. I. KHOMSKI. Observation of the temperature dependence of the energy gap in SmB_6 by the EPR method. *JETP lett.*, **40**, 754 (1984).
- [ANDERSON, 1961] P. W. ANDERSON. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961).
- [ANDERSON, 1981] P. W. ANDERSON. *Valence Fluctuations in Solids*. North Holland Publishing Company (1981).
- [ANISIMOV ET AL., 1991] V. I. ANISIMOV, J. ZAAENEN et O. K. ANDERSEN. Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, **44**, 943 (1991).
- [ANNESE ET AL., 2006] E. ANNESE, A. BARLA, C. DALLERA, G. LAPEROOT, J.-P. SANCHEZ et G. VANKO. Divalent to trivalent transition of Sm in SmS : Implication for the high pressure magnetically ordered state. *Phys. Rev. B*, **73**, 140409 (2006).
- [ANTONOV ET AL., 2002a] V. N. ANTONOV, B. N. HARMON et A. N. YARESKO. Electronic structure of mixed-valence semiconductors in the LSDA+U approximation. i. Sm monochalcogenides. *Phys. Rev. B*, **66**(16), 165208 (2002a).

- [ANTONOV ET AL., 2002b] V. N. ANTONOV, B. N. HARMON et A. N. YARESKO. Electronic structure of mixed-valence semiconductors in the LSDA+U approximation. ii. SmB_6 and YbB_{12} . *Phys. Rev. B*, **66**(16), 165209 (2002b).
- [ANTONOV ET AL., 2004] V. N. ANTONOV, A. P. SHPAK et A. N. YARESKO. Electronic structure of mixed valent systems. *Condensed Matter Physics*, **7**, 211 (2004).
- [ASHCROFT et MERMIN, 1976] N. W. ASHCROFT et D. MERMIN. *Solid State Physics* (1976).
- [BARLA, 2001] A. BARLA. Thèse de doctorat, Herdecke (2001).
- [BARLA ET AL., 2005] A. BARLA, J. DERR, J. P. SANCHEZ, B. SALCE, G. LAPERTOT, B. P. DOYLE, R. RUFFER, R. LENGSDORF, M. M. ABD-ELMEGUID et J. FLOUQUET. High-pressure ground state of SmB_6 : Electronic conduction and long range magnetic order. *Phys. Rev. Lett.*, **94**(16), 166401 (2005).
- [BARLA ET AL., 2004] A. BARLA, J. P. SANCHEZ, Y. HAGA, G. LAPERTOT, B. P. DOYLE, O. LEUPOLD, R. RUFFER, M. M. ABD-ELMEGUID, R. LENGSDORF et J. FLOUQUET. Pressure-induced magnetic order in golden SmS . *Phys. Rev. Lett.*, **92**(6), 066401 (2004).
- [BATKO ET AL., 1993] I. BATKO, P. FARKASOVSKI, K. FLACHBART, E. S. KONOVALOVA et Y. B. PADERNO. Low temperature resistivity of valence fluctuation compound SmB_6 . *Sol. State Comm.*, **88**(5), 405–410 (1993).
- [BATLOGG ET AL., 1979] B. BATLOGG, H. R. OTT, E. KALDIS, W. THONI et P. WACHTER. Magnetic mixed valent TmSe . *Phys. Rev. B*, **19**(1), 247–259 (1979).
- [BATTLOG ET AL., 1981] B. BATTLOG, P. H. SCHMIDT et R. M. ROWELL. *Valence Fluctuation in Solids*, p. 267. Noth Holland Publishing Compagny (1981).
- [BEAUREPAIRE ET AL., 1990] E. BEAUREPAIRE, J. P. KAPPLER et G. KRILL. X-ray-absorption near-edge structure study in mixed-valent samarium systems. *Phys. Rev. B*, **41**, 6768 (1990).
- [BEILLE ET AL., 1983] J. BEILLE, M. B. MAPLE, J. WITTIG, Z. FISK et L. E. DELONG. Suppression of the energy gap in SmB_6 under presure. *Phys. Rev. B*, **28**(12), 7397 (1983).
- [BERTON ET AL., 1981] A. BERTON, J. CHAUSSY, B. CORNUT, J. FLOUQUET, J. ODIN, J. PEYRARD et F. HOLTZBERG. Specific heat measurement of TmSe . *Phys. Rev. B*, **23**(7), 3504–3513 (1981).
- [BERTON ET AL., 1985] A. BERTON, J. CHAUSSY, J. FLOUQUET, J. ODIN, J. PEYRARD et F. HOLTZBERG. Calorimetric study of the trivalent Kondo compound TmS . *Phys. Rev. B*, **31**(7), 4313–4318 (1985).
- [BIRECKHOVEN et WITTIG, 1988] B. BIRECKHOVEN et J. WITTIG. A diamond anvil cell for the investigation of superconductivity under pressures of up to 50 GPa :Pb as a low temperature manometer. *J. Phys. E*, **21**, 841 (1988).
- [BLANCHARD, 2000] M.-J. BLANCHARD. Estimation d’inhomogénéités de pression dans les cellules à enclume diamant. *Communication privée* (2000).
- [BOURSIER, 2006] R. BOURSIER. *Le réseau Kondo CeRh_2Si_2 : Magnétisme, localisation des électrons et transport*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2006).
- [BREWER ET AL., 1985] W. D. BREWER, G. KALKOWSKI, G. KAINDL et F. HOLTZBERG. Intermediate valence in $\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Se}$ using m_v X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **32**, 3676 (1985).
- [CALDWELL, 2004] T. CALDWELL. *Nuclear magnetic resonnace studies of SmB_6* . Thèse de doctorat, The Florida state university (2004).
- [CANFIELD, 2006] P. CANFIELD. *Communication privée* (2006).
- [CHAZALVIEL ET AL., 1976] J. N. CHAZALVIEL, M. CAMPAGNA, G. K. WERTHEIM et P. H. SCHMIDT. Configurational mixing and 4f photoemission lineshapes in SmB_6 . *Sol. Stat. Comm.*, **19**(8), 725–728 (1976).

- [CHIAO ET AL., 1999] M. CHIAO, D. BRAITHWAITE et P. HAEN. Resistivity measurement of SmB_6 under pressure (1999).
- [CHOUTEAU ET AL., 1979] G. CHOUTEAU, F. HOLTZBERG, O. PENA, T. PENNEY et R. TOURNIER. Observation of the characteristics of Tm^{2+} and Tm^{3+} in homogeneous and inhomogeneous TmSe . *Journal de Physique*, **40**, 361–363 (1979).
- [COHEN ET AL., 1970] R. L. COHEN, M. EIBSCHUTZ et K. W. WEST. Electronic and magnetic structure of SmB_6 . *Phys. Rev. Lett.*, **24**(8), 383 (1970).
- [COOLEY ET AL., 1995a] J. C. COOLEY, M. C. ARONSON, Z. FISK et P. C. CANFIELD. SmB_6 : Kondo insulator or exotic metal. *Phys. Rev. Lett.*, **74**(9), 1629 (1995a).
- [COOLEY ET AL., 1995b] J. C. COOLEY, M. C. ARONSON, A. C. LACERDA, P. C. CANFIELD, Z. FISK et R. P. GUERTIN. Magnetic field dependence of the correlation gap in SmB_6 . *Physica B*, **206**, 377 (1995b).
- [CURNOE et KIKOIN, 2000a] S. CURNOE et K. A. KIKOIN. Electron self-trapping in intermediate-valent SmB_6 . *Phys. Rev. B*, **61**(15), 714 (2000a).
- [CURNOE et KIKOIN, 2000b] S. CURNOE et K. A. KIKOIN. On the nature of low-temperature anomalies in mixed-valent SmB_6 . *Physica B*, **284-288**, 1357–1358 (2000b).
- [DALLERA ET AL., 2005] C. DALLERA, E. ANNESE, J.-P. RUEFF, M. GRIONI, G. VANKO, L. BRAICOVICH, A. BARLA, J.-P. SANCHEZ, R. GUSMEROLI, A. PALENZONA, L. DEGIORGI et G. LAPERTOT. Intermediate valence behaviour under pressure : how precisely can we probe it by means of resonant inelastic x-ray emission ? *J. Phys. : Condens. Matter*, **17**, S849 (2005).
- [DEEN ET AL., 2005] P. P. DEEN, D. BRAITHWAITE, N. KERNAVANOIS, L. PAOLASINI, S. RAYMOND, A. BARLA, G. LAPERTOT et J. P. SANCHEZ. Structural and electronic transitions in the low-temperature, high-pressure phase of SmS . *Phys. Rev. B*, **71**(24), 245118 (2005).
- [DEMSAR ET AL., 2006] J. DEMSAR, V. K. THORSOLLE, J. L. SARRAO et A. J. TAYLOR. Photoexcited electron dynamics in Kondo insulators and heavy fermions. *Phys. Rev. Lett.*, **96**(3), 037401 (2006).
- [DEMUER ET AL., 2000] A. DEMUER, C. MARCENAT, J. THOMASSON, R. CALEMCZUK, B. SALCE, P. LEJAY, D. BRAITHWAITE et J. FLOUQUET. Calorimetric study of CeRu_2Ge_2 under continuously swept hydrostatic pressure up to 8 GPa. *J. of low Temp. Phys.*, **120**, 245–57 (2000).
- [DERR ET AL., 2006a] J. DERR, J. FLOUQUET, B. SALCE et G. KNEBEL. Valence and magnetic ordering in the mixed valent compound TmSe . *Physica B*, **378-380**, 616–617 (2006a).
- [DERR ET AL., 2006b] J. DERR, G. KNEBEL, G. LAPERTOT, B. SALCE, M.-A. MÉASSON et J. FLOUQUET. Valence and magnetic ordering in intermediate valence compounds. *J. Phys : Condens. Matt.*, **18**, 20089–2106 (2006b).
- [DONIACH, 1977] S. DONIACH. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica B*, **91**, 231 (1977).
- [DRESSEL ET AL., 1999] M. DRESSEL, B. GORSHUNOV, N. SLUCHANKO, A. VOLKOV, G. KNEBEL, A. LOIDL et S. KUNII. Low-energy spectroscopy of SmB_6 . *PHYSICA B*, **261**, 347–348 (1999).
- [DURIVAUT, 2002] L. DURIVAUT. *Influence de la composition chimique sur le comportement physique des germaniures ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge. Détermination des structures magnétiques*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2002).
- [ERSKINE et YU, 1987] D. ERSKINE et P. Y. YU. Technique for high-pressure electrical conductivity measurement in diamond anvil cells at cryogenic temperatures. *Rev. Sci. Instrum.*, **58**, 406 (1987).
- [FALIKOV et KIMBALL, 1969] L. M. FALIKOV et J. C. KIMBALL. Simple model for semiconductor-metal transitions : SmB_6 and transition-metal oxides. *Phys. Rev. Lett.*, **22**(19), 997 (1969).

- [FARKASOVSKY, 1995a] P. FARKASOVSKY. Falikov Kimball model and the problem of valence and metal insulator transitions. *Phys. Rev. B*, **51**(3), 1507 (1995a).
- [FARKASOVSKY, 1995b] P. FARKASOVSKY. Pressure-induced insulator-metal transitions in the spinless Falikov-Kimball model. *Phys. Rev. B*, **52**, R5463 (1995b).
- [FLOUQUET, 2005] J. FLOUQUET. On the heavy fermion road (heavy fermion matter). *Prog. Low Temp. Phys.*; ed. W. Halperin (Amsterdam : Elsevier), **XV** (2005).
- [FLOUQUET ET AL., 2005] J. FLOUQUET, A. BARLA, R. BOURSIER, J. DERR et G. KNEBEL. Kondo engineering : From single Kondo impurity to the Kondo lattice. *J. Phys. Soc. Japan*, **74**(1), 178–185 (2005).
- [FRANKOWSKI et WACHTER, 1982] I. FRANKOWSKI et P. WACHTER. *Valence instabilities, S1*. Noth Holland Publishing compagny (1982).
- [FRÖHLICH, 1954] H. FRÖHLICH. Electrons in lattice fields. *Adv. Phys.*, **3**, 325 (1954).
- [GABANI, 2006] S. GABANI. Resistivity measurement of SmB₆ under pressure (2006).
- [GABANI ET AL., 2003] S. GABANI, E. BAUER, S. BERGER, K. FLACHBART, Y. PADERNO, C. P. V. PAVLÍK et N. SHITSEVALOVA. Pressure induced fermi liquid behavior in the Kondo insulator SmB₆ : Possible transition through a quantum critical point. *Phys. Rev. B*, **67**, 172406 (2003).
- [GABANI ET AL., 1999] S. GABANI, K. FLACHBART, P. FARKASOVSKY, V. PAVLIK, I. BAT'KO, T. HERRMANNSDORFER, E. KONOVALOVA et Y. PADERNO. The energy gap of SmB₆ at low temperatures. *Physica B*, **261**, 345–346 (1999).
- [GEBALLE ET AL., 1968] T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, K. ANDRES, J. P. MAITA et A. S. C. ANDE CORENZWIT. Magnetic ordering in the rare-earth hexaborides. *Science*, **160**, 1443 (1968).
- [GORSHUNOV ET AL., 1999] B. GORSHUNOV, N. SLUCHANKO, A. VOLKOV, M. DRESSEL, G. KNEBEL, A. LOIDL et S. KUNII. Low energy electrodynamics of SmB₆. *Phys. Rev. B*, **59**(3), 1808 (1999).
- [GUNTHERODT ET AL., 1982] G. GUNTHERODT, W. A. THOMPSON, F. HOLTZBERG et Z. FISK. *Valence instabilities, S2*. Noth Holland Publishing compagny (1982).
- [HACKER ET AL., 1971] H. HACKER, Y. SHIMADA et K. S. CHUNG. Magnetic properties of CeB₆, PrB₆, EuB₆ and GdB₆. *Physica Status Solidi A - Applied Research*, **4**(2), 459 (1971).
- [HAEN ET AL., 1985] P. HAEN, F. LAPIERRE, J. M. MIGNOT, J. P. KAPPLER, G. KRILL et M. F. RAVET. Temperature and concentration dependence of the valence of Tm in (Y,Tm)Se and (La,Tm)Se alloys, derived from L₃ absorption edges. *J. Magn. Magn. Mater.*, **47-48**, 490 (1985).
- [HAGA ET AL., 2004] Y. HAGA, J. DERR, A. BARLA, B. SALCE, G. LAPERTOT, I. SHEIKIN, K. MATSUBAYASHI, N. K. SATO et J. FLOUQUET. Pressure-induced magnetic phase transition in gold-phase sm. *Phys. Rev. B*, **70**(22), 220406 (2004).
- [HAILING ET AL., 1984] T. HAILING, G. A. SAUNDERS et H. BACH. Elastic behaviour under pressure of semiconducting SmS. *Phys. Rev. B*, **29**, 1848 (1984).
- [HANZAWA, 1998] K. HANZAWA. Anisotropic hybridization gap in intermediate-valence Sm compounds. *J. Magn. Magn. Mater.*, **177**, 347 (1998).
- [HANZAWA, 2002] K. HANZAWA. Pseudogap formation in rare earth compounds. *J. Phys. Soc. Japan*, **71**, 1481 (2002).
- [HARDY, 2004] F. HARDY. *Le supraconducteur ferromagnétique URhGe*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2004).
- [HAUGER ET AL., 1976] R. HAUGER, E. KALDIS, G. V. SCHULTESS, P. WACHTER et C. ZURCHER. Electrical resistivity of gd and la monochalcogenides as a function of stoichiometry. *J. Magn. Magn. Mater.*, **3**, 103 (1976).
- [HERPIN, 1968] A. HERPIN. *Théorie du magnétisme*. Presses universitaires de France (1968).

- [HEWSON, 1993] A. C. HEWSON. *The Kondo problem to heavy fermions*. Cambridge University Press (1993).
- [HOLTZBERG ET AL., 1985] F. HOLTZBERG, J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, Y. LASAILLY et C. VETTIER. Conductivity and magnetic properties of TmSe and TmS ; comparison to the dilute cases. *Journal of Applied Physics*, **57**(8), 3152–3153 (1985).
- [IMURA ET AL., 2006] K. IMURA, K. MATSUBAYASHI, H. S. SUZUKI, T. NISHIOKA, N. MORI et N. K. SATO. Thermal expansion study on high pressure phases of sms. *to be published in Physica B* (2006).
- [JACCARD ET AL., 1998] D. JACCARD, E. VARGOZ, K. ALAMI-YADRI et H. WILHELM. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 412 (1998).
- [JENSEN et MACKINTOSH, 1991] J. JENSEN et A. R. MACKINTOSH. *Rare Earth Magnetism*. Oxford Science Publications (1991).
- [KASUYA, 1996] T. KASUYA. Physical mechanism in Kondo insulator. *J. Phys. Soc. Japan*, **65**(8), 2548 (1996).
- [KASUYA ET AL., 1983] T. KASUYA, M. KASAYA, K. TAKEGAHARA, T. FUJITA, T. GOTO, A. T. M. TAKIGAWA et H. YASUOKA. Mechanisms for anomalous properties in SmB₆. *J. Magn. Magn. Mater.*, **31-34**, 447–450 (1983).
- [KASUYA ET AL., 1979] T. KASUYA, K. TAKEGAHARA et T. FUJITA. Valence fluctuating state in SmB₆. *Journal de physique - Suppléments*, **40**, C5–308 (1979).
- [KEBEDE ET AL., 1996] A. KEBEDE, M. C. ARONSON, C. M. BUFORD, P. C. CANFIELD, J. H. CHO, B. R. COLES, J. C. COOLEY, J. Y. COULTER, Z. FISK, J. D. GOETTEE, W. L. HULTS, A. LACERDA, T. D. MCLENDON, P. TIWARI et J. L. SMITH. Studies of the correlated electron system SmB₆. *PHYSICA B*, **224**(1-4), 256–259 (1996).
- [KIKOIN, 1984] K. A. KIKOIN. On the ground state of mixed valence semiconductors. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **17**, 6671–6684 (1984).
- [KIKOIN et MISHCHENKO, 1993] K. A. KIKOIN et A. S. MISHCHENKO. Resonance state in the vibrational spectra of intermediate-valence semiconductors. *Sov. Phys. JETP*, **77**, 828 (1993).
- [KIKOIN et MISHCHENKO, 1995] K. A. KIKOIN et A. S. MISHCHENKO. Magnetic excitations in intermediate-valence semiconductors with a singlet ground state. *J. Phys. : Condens. Matter*, **7**, 307 (1995).
- [KNAFO, 2004] W. KNAFO. *Etudes des fluctuations magnétiques de composés à fermions lourds par diffusion inélastique des neutrons*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2004).
- [KONDO, 1964] J. KONDO. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog. Theor. Phys.*, **32**, 37 (1964).
- [KOYAMA ET AL., 2005] T. KOYAMA, M. NAKAMURA, T. MITO, S. WADA et J. L. SARRAO. Competition between the valence transition and magnetic ordering in YbInCu₄ probed by ⁶³Cu-NQR and ¹¹⁵In-NMR at high pressures. *Phys. Rev. B*, **71**, 184437 (2005).
- [LAPIERRE ET AL., 1981] F. LAPIERRE, M. RIBAUT, F. HOLTZBERG et J. FLOUQUET. New state in SmS. *Sol. Stat. Comm.*, **40**(4), 347–351 (1981).
- [LASAILLY ET AL., 1983] Y. LASAILLY, C. VETTIER, F. HOLTZBERG, J. FLOUQUET, C. M. E. ZEYEN et F. LAPIERRE. Modulated magnetic structure of the Kondo compound TmS. *Phys. Rev. B*, **28**(5), 2880–2882 (1983).
- [LAUNOIS ET AL., 1980] H. LAUNOIS, M. RAWISO, E. HOLLAND-MORITZ, R. POTT et D. WOHLLEBEN. X-ray absorption study of mixed-valence TmSe. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1271 (1980).
- [LAWRENCE ET AL., 1981] J. M. LAWRENCE, P. S. RISEBOROUGH et R. D. PARKS. Valence fluctuation phenomena. *Rep. Prog. Phys.*, **44**, 1 (1981).

- [LICHTENSTEIN et KATSNELSON, 1998] A. I. LICHTENSTEIN et M. I. KATSNELSON. Ab initio calculations of quasiparticle band structure in correlated systems : Lda ++ approach. *Phys. Rev. B*, **57**, 6884 (1998).
- [LONGUET-HIGGINS et ROBERTS, 1954] H. C. LONGUET-HIGGINS et M. D. V. ROBERTS. The electronic structure of the borides MB₆. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A224**, 336 (1954).
- [MARCENAT et MÉASSON, 2005] C. MARCENAT et M.-A. MÉASSON. *Communication privée* (2005).
- [MARTINOD, 2000] J.-M. MARTINOD. *Communication privée* (2000).
- [MATAR, 2004] S. MATAR. Approches monoélectroniques. [http ://www.m3pec.u-bordeaux1.fr/matar/MONO.pdf](http://www.m3pec.u-bordeaux1.fr/matar/MONO.pdf) (2004).
- [MATSUBAYASHI ET AL., 2004] K. MATSUBAYASHI, T. NISHIOKA et N. K. SATO. *J. Magn. Magn. Mater.*, **272-276**, e277–e278 (2004).
- [MATTHIAS ET AL., 1968] B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE, K. ANDRES, E. CORENZWIT, G. W. HULL et J. P. MAITA. Superconductivity and antiferromagnetism in boron-rich lattices. *Science*, **159**, 530 (1968).
- [MÉASSON, 2005] M.-A. MÉASSON. *La skutterudite PrOs₄Sb₁₂ : supraconductivité et corrélations*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2005).
- [MENTH ET AL., 1969] A. MENTH, E. BUEHLER et T. H. GEBALLE. Magnetic and semiconducting properties of SmB₆. *Phys. Rev. Lett.*, **22**(7), 295 (1969).
- [MIGNOT et ALEKSEEV, 1995] J.-M. MIGNOT et P. A. ALEKSEEV. Neutron scattering studies of mixed-valence semiconductors. *Physica B*, **215**, 99 (1995).
- [MIGNOT ET AL., 1994] J.-M. MIGNOT, P. A. ALEKSEEV, J. ROSSAT-MIGNOD, V. N. LAZUKOV et I. PSADIKOV. Local singlet bound state and magnetic excitations in mixed-valence SmB₆. *Physica B*, **199-200**, 430–432 (1994).
- [MIGNOT ET AL., 2000] J. M. MIGNOT, I. N. GONCHARENKO, P. LINK, T. MATSUMURA et T. SUZUKI. Single-crystal neutron diffraction under high pressures : valence instabilities in Tm monochalcogenides. *Hyperfine interactions*, **128**(1-3), 207–224 (2000).
- [MOSHCHALKOV ET AL., 1985] V. V. MOSHCHALKOV, I. V. BERMAN, N. B. BRANDT, S. N. PASHKEVICH et E. VBOGDANOV. SmB₆ at high pressures : the transition from insulating to the metallic Kondo lattice. *J. Magn. Magn. Mater.*, **47-48**, 289–291 (1985).
- [MOTT, 1973] N. F. MOTT. *Philos. Mag.*, **30**, 403 (1973).
- [MOTT, 1974] N. F. MOTT. Rare earth compounds with mixed valencies. *Philos. Mag.*, **30**, 403 (1974).
- [MOTT, 1980] N. F. MOTT. The conduction process in magnetic and in intermediate valency compounds. *Journal de physique - Suppléments*, **41**, C5–51 (1980).
- [NANBA ET AL., 1993] T. NANBA, H. OHTA, M. MOTOKAWA, S. KIMURA, S. KUNII et T. KASUYA. Gap state of SmB₆. *Physica B*, **186-188**, 440–443 (1993).
- [NICKERSON ET AL., 1971] J. C. NICKERSON, R. M. WHITE, K. N. LEE, R. BACHMANN et T. H. G. ANDG W HULL. Physical properties of SmB₆. *Phys. Rev. Lett.*, **3**(6), 2030 (1971).
- [OGITA ET AL., 2005] N. OGITA, S. NAGAI, M. UDAGAWA, F. IGA, M. SERA, T. OGUCHI, J. AKIMITSU et S. KUNII. Raman scattering study of rare-earth hexaboride. *Physica B*, **359-361**, 941 (2005).
- [OHASHI ET AL., 1999] M. OHASHI, N. TAKESHITA, H. MITAMURA, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, T. GOTO, H. ISHIMOTO et N. MORI. Physical properties of Tm monochalcogenides under pressure. *Physica B*, **261**, 326–328 (1999).
- [OHASHI ET AL., 2001] M. OHASHI, N. TAKESHITA, H. MITAMURA, T. MATSUMURA, T. SUZUKI, T. MORI, T. GOTO, H. ISHIMOTO et N. MORI. The valence fluctuation state of Tm monochalcogenides under high pressure. *J. Magn. Magn. Mater.*, **226**, 158–160 (2001).

- [OHASHI ET AL., 2000] M. OHASHI, N. TAKESHITA, H. MITAMURA, T. MATSUMURA, Y. UWATOKO, T. SUZUKI, T. GOTO, H. ISHIMOTO et N. MORI. Physical properties of TmS under pressure. *Physica B*, **281**, 264–266 (2000).
- [OHTA ET AL., 1991] H. OHTA, R. TANAKA, M. MOTOKAWA, S. KUNII et T. KASUYA. Far-infrared transmission spectra of SmB₆. *J. Phys. Soc. Japan*, **60**(4), 1361 (1991).
- [ONISHI et MYAKE, 2000] Y. ONISHI et K. MYAKE. Enhanced valence fluctuations caused by f-c coulomb interaction in Ce-based heavy electrons : Possible origin of pressure-induced enhancement of superconducting transition temperature in CeCu₂Ge₂ and related compounds. *J. Phys. Soc. Japan*, **69**, 3955 (2000).
- [PARK et HONG, 2005] M. PARK et J. HONG. Hybridization effect in the falikov-kimball model. *arXiv : cond-mat*, **9709086** (2005).
- [PARK ET AL., 2006] T. PARK, V. A. SIDOROV, J. L. SARRAO et J. D. THOMPSON. Anomalous pressure dependence of the kadowaki woods ratio and crystal field effects in mixed valence YbInCu₄. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 046405 (2006).
- [PENA ET AL., 1981] O. PENA, M. LYSAK et D. E. MACLAUGHLIN. Nuclear spin relaxation, hybridization, and low-temperature 4f spin fluctuations in intermediate-valent SmB₆. *Solid. State. Comm.*, **40**, 539 (1981).
- [PIERMARINI ET AL., 1975] G. J. PIERMARINI, S. BLOCK, J. D. BARNETT et R. A. FORMAN. Calibration of the pressure dependence of the R₁ ruby fluorescence line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.*, **46**, 2774 (1975).
- [PORTENGEN ET AL., 1996a] T. PORTENGEN, T. OSTREICH et L. J. SHAM. Linear and nonlinear optical characteristics of the faliko-kimball model. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3384 (1996a).
- [PORTENGEN ET AL., 1996b] T. PORTENGEN, T. OSTREICH et L. J. SHAM. Theory of electronic ferroelectricity. *Phys. Rev. B*, **54**(24), 17452 (1996b).
- [POURRET, 2004] A. POURRET. *Etude sous pression du composé YbRh₂Si₂*. Rapport de DEA, Université Joseph Fourier (2004).
- [QUANTUMDESIGN, 2005] QUANTUMDESIGN. Physical Property Measurement System. <http://www.qdusa.com/products/ppmsmain.html> (2005).
- [RÖHLER, 1987] J. RÖHLER. *Handbook of physics and chemistry of rare earth, vol 19, p177*. Amsterdam : North Holland (1987).
- [RÖHLER ET AL., 1982] J. RÖHLER, G. KRILL, J. P. KAPPLER, M. F. RAVET et D. WOHLLEBEN. *Valence instabilities*. Amsterdam : North Holland (1982).
- [RIBAUT ET AL., 1980] M. RIBAUT, J. FLOUQUET, P. HAEN, F. LAPIERRE, J.-M. MIGNOT et F. HOLTZBERG. Pressure study of the metal-insulator transition in TmSe. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1295 (1980).
- [RISEBOROUGH, 2000] P. S. RISEBOROUGH. Magnetic bound states in SmB₆. *Annalen der physik*, **9**(9-10), 813–820 (2000).
- [RISEBOROUGH, 2003] P. S. RISEBOROUGH. Collapse of the coherence gap in Kondo semiconductors. *Phys. Rev. B*, **68**, 235213 (2003).
- [ROMAN ET AL., 1997] J. ROMAN, V. PAVLIK, K. FLACHBART, T. HERRMANNSDORFER, S. REHMANN, E. S. KONOVALOVA et Y. B. PADERNO. Transport and magnetic properties of mixed valent SmB₆. *Physica B*, **230**, 715–717 (1997).
- [RUDERMANN et KITTEL, 1954] M. H. RUDERMANN et C. KITTEL. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physl Rev.*, **96**, 99 (1954).
- [SALCE ET AL., 2000] B. SALCE, J. THOMASSON, A. DEMUER, J. J. BLANCHARD, J. M. MARTINOD, L. DEVOILLE et A. GUILLAUME. Versatile device for low temperature in situ generation of forces up to 25 kn : Application to hydrostatic pressure experiments. *Rev. Sci. Instrum.*, **71**(6), 2461 (2000).

- [SHIMIZU ET AL., 2001] H. SHIMIZU, H. TASHIRO, T. KUME et S. SASAKI. High-pressure elastic properties of solid argon to 70 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4568–71 (2001).
- [SLUCHANKO ET AL., 2001] N. E. SLUCHANKO, V. V. GLUSHKOV, S. V. DEMISHEV, A. A. PRONIN, A. A. V. M. V. KONDRIN, A. K. SAVCHENKO et S. KUNII. Low-temperature transport anisotropy and many body effects in SmB_6 . *Phys. Rev. B*, **64**, 153103 (2001).
- [SLUCHANKO ET AL., 2000] N. E. SLUCHANKO, V. V. GLUSHKOV, B. P. GORSHUNOV, S. V. DEMISHEV, M. V. KONDRIN, A. A. PRONIN, A. A. VOLKOV, A. K. SAVCHENKO, G. GRUNER, Y. BRUYNSERAEDE, V. V. MOSHCHALOV et S. KUNII. Intragap states in SmB_6 . *Phys. Rev. B*, **61**(15), 9906–9909 (2000).
- [SLUCHANKO ET AL., 1999] N. E. SLUCHANKO, A. A. VOLKOV, V. V. GLUSHKOV, B. P. GORSHUNOV, S. V. DEMISHEV, M. V. KONDRIN, A. A. PRONIN, N. A. SAMARIN, Y. BRUYNSERAEDE, V. V. MOSHCHALOV et S. KUNII. Nature of the low-temperature anomalies in the physical properties of the intermediate-valent compound SmB_6 . *JETP*, **88**(3), 533–537 (1999).
- [STRANGE ET AL., 1999] P. STRANGE, A. SVANE, W. M. TEMMERMAN, Z. SZOTEK et H. WINTER. Understanding the valency of rare earths from first principles theory. *Nature*, **399**, 756 (1999).
- [SULLIVAN et SEIDEL, 1968] P. F. SULLIVAN et G. SEIDEL. Steady-state AC temperature calorimetry. *Phys. Rev.*, **173**(3), 679–& (1968).
- [TAMAKI ET AL., 1985] A. TAMAKI, T. GOTO, S. KUNII, M. KASAYA, T. SUZUKI, T. FUJIMURA et T. KASUYA. Elastic properties of SmB_6 and sm_3se_4 . *J. Magn. Magn. Mater.*, **47**, 469 (1985).
- [THOMASSIN, 2000] J.-L. THOMASSIN. *Private communication* (2000).
- [THOMASSON, 2004] J. THOMASSON. Hydrostaticity and pressure gradient in diamond anvill cells (2004).
- [TRAVAGLINI et WACHTER, 1984] G. TRAVAGLINI et P. WACHTER. ntermediate-valent SmB_6 and the hybridization model : An optical study. *Phys. Rev. B*, **29**(2), 893 (1984).
- [TRETIKOV et SCANDOLO, 2004] K. V. TRETIKOV et S. SCANDOLO. Thermal conductivity of solid argon at high pressure and high temperature : a molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, **121** (22), 11177–82 (2004).
- [VAINSHTEIN ET AL., 1965] E. E. VAINSHTEIN, S. M. BLOCKHIN et Y. B. PADERNO. X ray spectral investigation of samarium hexaboride. *Soviet Physics Solid state*, **6**(10), 2318 (1965).
- [VANDEWALLE et DORBOLO, 2006] N. VANDEWALLE et S. DORBOLO. *Introduction à la physique statistique*. <http://www.grasp.ulg.ac.be/cours/ps/statphys.pdf> (2006).
- [VONMOLNAR ET AL., 1982] S. VONMOLNAR, T. THEIS, A. BENOIT, A. BRIGGS, J. FLOUQUET, J. RAVEX et Z. FISK. *Valence instabilities*, p.389. Noth Holland Publishing compagny (1982).
- [WACHTER, 1994] P. WACHTER. *Handbook of physics and chemistry of rare earths, vol 19*. Amsterdam : North Holland (1994).
- [WERTHEIM ET AL., 1980] G. K. WERTHEIM, W. EIB, E. KALDIS et M. CAMPAGNA. Mixed valency of TmSe . *Phys. Rev. B*, **22**, 6240 (1980).
- [WILHELM ET AL., 1999] H. WILHELM, , B. REVAZ, K. ALAMI-YADRI et D. JACCARD. Detailed investigation of the magnetic phase diagram of CeRu_2Ge_2 up to 11 GPa. *Phys. Rev. B*, **59**, 3651 (1999).
- [XU ET AL., 1996] X. XU, Z. LI et M. XIAO. Effect of pressure on Kondo insulators. *Phys. Rev. B*, **54**, 12993 (1996).
- [YAMASAKI, 1957] M. YAMASAKI. Group-theoretical treatment of the energy bands in metal borides MeB_6 . *J. Phys. Soc. Japan*, **12**(1), 1 (1957).
- [YANASE et HARIMA, 1992] A. YANASE et H. HARIMA. Band calculations on ybb_12 , SmB_6 and cenisn . *Progress of Theoretical Physics supplement*, (108) (1992).

- [YARESKO ET AL., 2003] A. N. YARESKO, V. N. ANTONOV et P. FULDE. Localized U 5f electrons in UPd₃ from LDA + U calculations. *Phys. Rev. B*, **67**, 155103 (2003).
- [YOSIDA, 1957] K. YOSIDA. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Phys. Rev.*, **106**, 893 (1957).
- [ZHANG, 2001] S. ZHANG. Self consistent theory of pressure on doped Kondo insulators. *Phys. Lett. A*, **291**, 51 (2001).

Liste de publications relatives à ce travail de thèse

- J. DERR, G. KNEBEL, G. LAPERTOT, B. SALCE, M-A. MÉASSON et J. FLOUQUET. Valence and magnetic ordering in intermediate valence compounds : TmSe versus SmB₆. *Journal of Physics : Condensed Matter* **18**(6) 2089-2106 (2006)
- J. DERR, J. FLOUQUET, B. SALCE et G. KNEBEL. Valence and magnetic ordering in the mixed valent compound TmSe. *Physica B - Condensed Matter* **378-80** 616-617 (2006)
- J. DERR, G. KNEBEL, G. LAPERTOT, B. SALCE, S. KUNII et J. FLOUQUET. Evidence for anisotropy in the intermediate valence compound SmB₆. Accepté pour publication dans *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2006)
- J. DERR, G. KNEBEL, D. BRAITHWAITE, B. SALCE, K. FLACHBART, S. GABANI, N. SHITSEVALOVA et J. FLOUQUET. Simultaneous onset of magnetic and insulator to metal transitions in SmB₆. *en préparation* (2006)
- A. BARLA, J. DERR, J-P. SANCHEZ, B. SALCE, G. LAPERTOT, B. P. DOYLE, R. RUFFER, R. LENGSDORF, M. M. ABD-ELMEGUID et J. FLOUQUET. High-pressure ground state of SmB₆ : Electronic conduction and long range magnetic order. *Physical Review Letters* **94** 166401 (2005)
- J. FLOUQUET, A. BARLA, R. BOURSIER, J. DERR et G. KNEBEL. Kondo engineering : From single Kondo impurity to the Kondo lattice. *Journal of the Physical Society of Japan* **74** 178-185 (2005)
- A. BARLA, J-P. SANCHEZ, J. DERR, B. SALCE, G. LAPERTOT, J. FLOUQUET, B. P. DOYLE, O. LEUPOLD, R. RUFFER, M. M. ABD-ELMEGUID et R. LENGSDORF. Valence and magnetic instabilities in Sm compounds at high pressures. *Journal of Physics : Condensed Matter* **17**(11) S837-S848 (2005)
- Y. HAGA, J. DERR, A. BARLA, B. SALCE, G. LAPERTOT, I. SHEIKIN, K. MATSUBAYASHI, N. K. SATO et J. FLOUQUET. Pressure-induced magnetic phase transition in gold-phase SmS. *Physical Review B* **70** 220406 (2004)

Abstract

In some rare earth based compounds, the 4f level is situated so close to the Fermi level that the valence of the compound can become intermediate between two integer values. The so called “intermediate valence ” compound of Samarium hexaboride (SmB_6) is one typical example of the exciting physics which can result from this quantum equilibrium between two valence configurations. The first configuration (Sm^{2+}) corresponds to an insulating and non magnetic state whereas the second one (Sm^{3+}) would theoretically give a magnetic and metallic ground state.

This dissertation deals with the influence of pressure on this equilibrium. Specific heat measurements under pressure evidenced a new long range magnetic ordering for pressures higher than $p_c \sim 10$ GPa. On another hand, transport measurements measured for the first time in good conditions of hydrostaticity found a reliable and reproducible critical pressure for the insulator to metal transition equal to p_c . The phase diagram of SmB_6 is now well known and the observation for the first time of a magnetic anomaly in the high pressure resistivity curves certifies that the onset of the magnetic phase really coincide with the closure of the gap. This change at the critical pressure p_c is discussed in a general frame taking into account the Kondo lattice temperature as a key parameter for the renormalization of the wavefunction from one integer configuration to the other whereas the valence itself is still intermediate. This general idea seems to be valid also for other systems studied in this dissertation like SmS or TmSe and could even be valid for more general cases (Ytterbium, Cerium).

In the same time, resistivity measurements under uniaxial stress were undertaken. The result is a strong anisotropy effect observed on the pressure dependence of the residual resistivity in the compound SmB_6 . The comparison with the transport under hydrostatic conditions enables us to consider a new idea for the nature of the gap, considering only one anisotropic gap which would present anyway two energy scales.

Résumé

Dans certains composés à base de terre rare, le niveau 4f se trouve si proche du niveau de Fermi que la valence du composé peut devenir intermédiaire entre deux valeurs entières. Le composé dit à “valence intermédiaire” d’hexaborure de Samarium (SmB_6) est un exemple typique de la physique étrange qui peut résulter de cet équilibre quantique entre deux configurations de valence. La première configuration (Sm^{2+}) correspond à un état isolant non magnétique alors que la seconde (Sm^{3+}) donnerait théoriquement un état magnétique et conducteur.

Cette thèse se propose d’étudier l’influence de la pression sur cet équilibre. Des mesures de microcalorimétrie sous pression ont permis d’établir le diagramme de phase magnétique de SmB_6 : une nouvelle phase magnétique ordonnée à longue distance a été mise en évidence pour des pressions supérieures à une pression critique $p_c \sim 10$ GPa. D’un autre côté, des mesures de transport sous pression réalisées dans de bonnes conditions de pression hydrostatique permettent de situer la transition isolant-métal sans ambiguïté et de façon reproductible pour la même pression p_c . Le diagramme de phase de SmB_6 sous pression est désormais bien établi et l’observation pour la première fois d’une anomalie magnétique dans les courbes de résistivité au delà de p_c permet d’affirmer que la coïncidence des deux phénomènes a bien lieu. Ce changement de comportement du système à p_c est discuté dans un nouveau cadre théorique prenant en compte la température Kondo du réseau comme paramètre clef pour la renormalisation de la fonction d’onde vers l’une ou l’autre configuration de valence entière alors que la valence mesurée est toujours nettement intermédiaire. Cette idée générale semble par ailleurs s’appliquer à d’autres composés à valence intermédiaire étudiés (SmS , TmSe) et pourrait même être étendue dans un cadre encore plus général (Ytterbium, Cérium).

En parallèle, des mesures de résistivité sous contraintes uniaxiales ont été réalisées. Elles mettent en évidence un fort effet d’anisotropie dans le composé SmB_6 . La comparaison de ces expériences avec les résultats obtenus dans des conditions de pression très hydrostatiques permettent de revisiter le problème de la nature du gap de SmB_6 . En particulier, l’idée d’un gap unique anisotrope semble réhabilitée.